JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

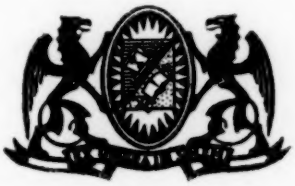
VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, A. DARAPSKY, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 117



1 9 2 7

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichte
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimm
sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Bart
Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Lib.
Harr,

Inhalt

zu Band 117

(Neue Folge)

Erstes bis drittes Heft

(August 1927)

Seite

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Wilhelm Steinkopf: Über aromatische Sulfofluoride. (Mitbearbeitet von Kurt Buchheim, Kurt Beythien, Hermann Dudek, Johannes Eisold, Johannes Gall, Paul Jaeger, Horst Reumuth, Alexis Semenoff und Artur Wemme). . . . 1

F. Chemnitius: Zur Technik der Tanninfabrikation . . . 83

Viertes und fünftes Heft

(September 1927)

Mitteilungen aus dem Pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und C. Cohaus: Über mittels 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd ausgeführte Chinolinsynthesen und über ein aus diesem Aldehyde entstehendes Kondensationsprodukt 97

J. Tröger und V. Sabewa: Über ein Kondensationsprodukt und Säurederivate des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds und aus letzteren gebildete Chinazoline 117

M. F. M.

Seite

F. Chemnitius: Zur Darstellung des Homatropins . . . 142

F. Chemnitius: Zur Herstellung des Arecolins 147

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.

A. Hantzsch: Über die ketoide und lactoide Form der Benzil-o-carbonsäure 151

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts Saratow.

Jakob Dodonow: Über die Spaltung des racem. N-Äthyltetrahydrochinolin-oxyds in optisch-aktive Komponenten 154

Sechstes und siebentes Heft

(Oktober 1927)

Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und J. Bohnekamp: Über Synthesen von Chinolin- und Chinazolinderivaten und Versuche, die den Aufbau von stickstoffhaltigen Achtringen bezweckten 161

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

188. R. Stollé: Über die Curtiussche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen. (Nach Versuchen von H. Nieland und M. Merkle.) Fortsetzung . 185

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der II. Universität Moskau (Prof. Dr. S. S. Nametkin).

Wssewolod Nekrassow: Über das Nitril der Thiodipropionsäure 211

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate. IV. Synthese substituierter 2-Styryl-chinolin-4-carbonsäuren 214

Achtes und neuntes Heft

(November 1927)

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G. in Miltitz bei Leipzig.

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Zur Kenntnis der Riechstoffe des Bibergeils (Castoreum) 225

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Josef Zehenter und Erwin Fauser: Beiträge zur Kenntnis der Dioxydiphenylsulfone oder Oxysulfobenzide 233

F. Chemnitius: Zur Kenntnis des Glanzgoldes 245

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.

A. Heiduschka und B. Bienert: Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes 262

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deussen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe (3. Abhandlung) 273

Zehntes bis zwölftes Heft

(Dezember 1927)

Heinrich Jörg und Josef Stetter: Über Organo-Siliciumverbindungen. I. Einige Phenolester der Kieselsäure . 305

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und H. Mauss: Über die Umsetzung von Hydrazinen mit Oxymethylenketonen und deren Derivaten. II 311

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering und E. Hausdörfer: Über den Einfluß von Phenoxygruppen und ihren Abkömmlingen auf die Halochromieerscheinungen in bekannten Chromogenen. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. V) 337

Berichtigungen zu Band 116 368

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Über aromatische Sulfofluoride

Von

Wilhelm Steinkopf

(Mitbearbeitet von **Kurt Buchheim, Kurt Beythien, Hermann Dudek, Johannes Eisold, Johannes Gall, Paul Jaeger, Horst Reumuth, Alexis Semenoff** und **Artur Wemme**)

(Eingegangen am 20. April 1927)

Sulfofluoride sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Die erste Beobachtung, daß Fluorsulfonsäure auf Toluol unter Bildung von Sulfofluoriden einwirkt, ist von den Oderberger Chemischen Werken-Neu Oderberg im Jahre 1921 gemacht worden. Auf deren Veranlassung haben wir uns eingehend mit diesen Körpern beschäftigt.[1])

Auf aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Butylxylol, Naphthalin und Tetralin, wirkt Fluorsulfonsäure in analoger Weise wie Chlorsulfonsäure unter Bildung von Sulfonen, Sulfonsäuren und Sulfofluoriden ein. Die Reaktion verläuft nicht so heftig, so daß bei höheren Temperaturen (im allgemeinen bei Zimmertemperatur) gearbeitet werden kann. Wir haben die für die Gewinnung von Sulfofluoriden günstigsten Bedingungen beim Toluol untersucht und gefunden, daß man am zweckmäßigsten mit der vierfachen Menge Fluorsulfonsäure bei etwa 25° arbeitet. Das gilt auch in den meisten anderen Fällen. Bei tiefer Temperatur (0° und darunter) und bei Verminderung der Fluor-

[1]) Privatmitteilung. Die Oderberger Chemischen Werke haben die Arbeit durch liebenswürdige Überlassung großer Mengen Fluorsulfonsäure, ohne die uns ihre Durchführung nicht möglich gewesen wäre, dauernd unterstützt. Wir sagen ihnen dafür verbindlichsten Dank.

sulfonsäure sinkt die Ausbeute an Sulfofluorid unter Steigerung der Ausbeute an Ditolylsulfon, die sonst nur gering ist. Es hat sich bei allen Versuchen gezeigt, daß der Sulfofluoridrest stets an dieselbe Stelle tritt wie der Sulfonsäurerest bei Einwirkung von Schwefelsäure, nur daß in manchen Fällen, in denen mit Schwefelsäure, mit der man ja bei höherer Temperatur arbeiten muß, mehrere Isomere entstehen, mit Fluorsulfonsäure einheitliche Körper gebildet werden. In allen Fällen entstehen beim Arbeiten bei 25° nur Monosulfofluoride, bei höherer Temperatur (80—120°) werden Disulfofluoride gebildet. Nur beim Benzol trat selbst bei 125° keine Bildung von Benzoldisulfofluorid ein.

Naphthalin ergab beim Arbeiten bei 70—80° neben dem 1,5-Disulfofluorid ein weiteres Isomeres, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte, da das Disulfochlorid vom Schmp. 118°, in das es sich umwandeln ließ, nicht bekannt ist, und da die Amidierung zu uneinheitlichen Körpern führte. Aus dem Reaktionsprodukt mit Tetralin ließ sich das 1-Tetralinsulfofluorid ausfrieren; in dem restierenden Öl ist wahrscheinlich das 2-Isomere enthalten, da bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auch dieses entsteht.[1]) Es konnte aber weder als solches noch als Nitrokörper isoliert werden. Welche Konstitution die dargestellten Derivate des 1-Tetralinsulfofluorids (Nitro-, Amido-, Cyanderivat) besitzen, ist noch unbekannt.

W. Traube und seine Mitarbeiter[2]) haben gezeigt, daß Fluorsulfonsäure durch Wasser nur sehr langsam hydrolysiert wird, und daß sich ein Gleichgewicht zwischen Fluorsulfonsäure und Wasser und zwischen Flußsäure und wäßriger Schwefelsäure einstellt. Mit wäßrigen Lösungen von Basen wie Ammoniak, Hydrazinhydrat, Methylamin und Anilin bilden sich sogar mit Fluorsulfonsäure die entsprechenden Fluorsulfonate. Man konnte daher erwarten, daß die Sulfofluoride beständiger gegen Wasser wären als die Sulfochloride, wie ja auch Carbonsäurefluoride wie Acetylfluorid oder Hydrozimtsäurefluorid[3])

[1]) Schroeter, Ann. Chem. **426**, 114 (1922).

[2]) Traube, Hörenz u. Wunderlich, Ber. **52**, 1278 (1919); Traube u. Brehmer, ebenda 1284; Traube u. Reubke, Ber. **54**, 1618 (1921).

[3]) Traube u. Krahner, Ber. **52**, 1293 (1919).

sich nur langsam mit Wasser umsetzen. Überraschend war aber, daß die Sulfofluoride der Kohlenwasserstoffe gegen Wasser auch in der Hitze völlig unempfindlich sind, so daß sie ohne jede Zersetzung stundenlang damit gekocht werden können. Sie lassen sich daher, soweit sie flüchtig sind, durch Wasserdampfdestillation reinigen. Auch verdünnte Säuren wirken praktisch gar nicht auf sie ein und konzentriertere nur sehr langsam. Da sie auch durch Reduktionsmittel, die Sulfochloride schnell in Thiophenole überführen, so gut wie gar nicht angegriffen werden, so kann man z. B. nitrierte Sulfofluoride zu den entsprechenden Amidokörpern reduzieren, diese in saurer Lösung diazotieren und die Diazoniumlösungen in den verschiedensten Richtungen umwandeln, z. B. reduzieren, sandmeyern, durch Jod ersetzen usw., ohne daß die Sulfofluoridgruppe angegriffen wird. Auch Azofarbstoffe, die eine SO_2F-Gruppe enthalten, lassen sich so darstellen. Ebenso wurde durch ungenügende Diazotierung das Disulfofluorid des Diazoamidobenzols erhalten. Man hat also die Möglichkeit, Sulfofluoride von solchen Körpern zu gewinnen, von denen man Sulfochloride nicht erhalten kann.

Auch gegen Alkohol sind sie indifferent. Erst durch Zugabe von Alkali entstehen die entsprechenden Sulfonsäureester.

Von Basen reagieren die aromatischen, wie Anilin, auch bei höherer Temperatur nicht mit den Sulfofluoriden der Kohlenwasserstoffe, während aliphatische primäre und sekundäre sich leicht unter Bidung der mono- oder dialkylierten Sulfamide umsetzen. Ammoniak wirkt in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Das bedingt, daß man von Sulfofluoriden, die noch saure Gruppen, z. B. Carboxylgruppen, enthalten, wasserlösliche Salze darstellen kann, die noch die Sulfofluoridgruppe enthalten. Wäßriges Ammoniak wandelt dagegen langsam die Fluoride in die Amide um; dabei wird aber ein beträchtlicher Teil zum Ammonsalz der entsprechenden Sulfonsäure hydrolysiert, so daß man mit besserer Ausbeute die Sulfamide durch Einwirkung flüssigen Ammoniaks unter Druck bei Zimmertemperatur, schneller bei 100°, darstellt. In vereinzelten Fällen, besonders bei höherer Temperatur, entstehen dabei statt der Amide die entsprechenden Imide. Phenylhydrazin wirkt auf Benzolsulfofluorid in

Äther praktisch nicht, ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erwärmen, unter Bildung des Benzolsulfonsäurephenylhydrazids ein. Harnstoff in wäßriger Lösung ist auch beim Kochen ohne Wirkung. Benzylamin reagiert in alkoholischer Lösung erst beim Erwärmen. Soda und Ätzalkalien verseifen in der Kälte langsam, in der Wärme schnell.

Wasserfreies Aluminiumchlorid führt die Sulfofluoride in Sulfochloride über. Man arbeitet dabei zweckmäßig in Schwefelkohlenstoff oder, wenn dieser das Fluorid nicht löst, in Nitrobenzol bei etwa 50—60°. Auch Disulfofluoride lassen sich so in Disulfochloride umwandeln. Dasselbe gelingt mit Chlorsulfonsäure, und zwar bei den Monosulfofluoriden der Kohlenwasserstoffe schon bei Zimmertemperatur, bei Disulfofluoriden und den Monosulfofluoriden mancher substituierter Derivate, z. B. mancher Nitrokörper, erst bei 100°. Auf diesem Wege wurde häufig die Konstitutionsbestimmung der Sulfofluoride durchgeführt. Eisenchlorid reagiert nicht.

Nur bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Nitro-1-tetralinsulfofluorid wurde merkwürdigerweise statt des erwarteten Sulfochlorids eine Molekülverbindung von 1 Mol Sulfofluorid an 1 Mol Sulfochlorid erhalten. Arbeiten mit einem großen Überschuß von Aluminiumchlorid änderte daran nichts.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure ist übrigens eine Konkurrenzreaktion zwischen der SO_2F-Gruppe und den vorhandenen Wasserstoffatomen. Ist ein besonders reaktionsfähiges Wasserstoffatom vorhanden, z. B. beim Phenol- und dem α- und β-Naphthalinsulfofluorid, so wird nicht das Fluor gegen Chlor ausgetauscht, sondern es wird ein Wasserstoffatom durch die SO_2Cl-Gruppe substituiert, d. h. es tritt Bildung eines gemischten Sulfofluoridsulfochlorids ein. So konnte das Phenol-2-sulfochlorid-4-sulfofluorid, das Naphthalin-1-sulfofluorid-5-sulfochlorid und das Naphthalin-2-sulfofluorid-6-sulfochlorid dargestellt werden. Die Konstitution der 1,5-Verbindung ergibt sich daraus, daß sie in ein bei 340° nicht schmelzendes Disulfamid überführbar ist, das offenbar identisch ist mit dem aus 1,5-Naphthalindisulfofluorid erhaltenen. Die 2,6-Verbindung gab ein Disulfamid vom Zersetzungsp. 303—305°. Aus Analogiegründen kommen

nur die 2,6- oder 2,7-Verbindung in Betracht, denn nur diese beiden Disulfonsäuren werden aus Naphthalin durch Schwefelsäuresulfonierung erhalten. Das 2,7-Disulfamid schmilzt bei 242—243°; dies lag sicher nicht vor. Für das 2,6-Disulfamid geben Ebert und Merz[1]) an, daß es bei 305° noch nicht geschmolzen sei. Da aber für unseren Körper eine andere Konstitution nicht in Frage kommt, scheint hier ein Irrtum vorzuliegen. Es wurde auch versucht, die 2,6-Verbindung durch Überführung in das bekannte 2,6-Disulfochlorid mit Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur zu identifizieren, indessen wurden dabei nur unheitliche Körper erhalten.

Mesitylensulfofluorid lieferte trotz der recht reaktionsfähigen Wasserstoffatome mit Chlorsulfonsäure kein Sulfofluoridsulfochlorid, sondern Mesitylendisulfochlorid.

In diesen Sulfofluoridsulfochloriden ist natürlich das Chlor lockerer gebunden als das Fluor, so daß man aus ihnen weiter unsymmetrische Abkömmlinge von Disulfonsäuren herstellen kann. Das Phenolderivat liefert z. B. mit Ammoniak Phenol-2-sulfamid-4-sulfofluorid, mit Toluidin Phenol-2-sulftoluid-4-sulfofluorid, und die Naphthalinderivate geben mit Ammoniak die entsprechenden Naphthalinsulfofluoridsulfamide.

Übrigens ließ sich in einem Falle auch aus einem Disulfochlorid ein unsymmetrisches Derivat einer Disulfonsäure gewinnen: 2-Naphthol-3,6-disulfochlorid reagiert bei der Einwirkung von Anilin zunächst nur mit einem Molekül unter Bildung eines 2-Naphtholsulfochloridsulfanilids, in dem die SO_2Cl- und $SO_2NHC_6H_5$-Gruppen die Stellungen 3 oder 6 bzw. 6 oder 3 einnehmen müssen.

Bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, bildet Aluminiumchlorid mit Sulfofluoriden Sulfone; dabei ist natürlich die intermediäre Bildung von Sulfochloriden anzunehmen.

Viele Sulfofluoride lassen sich unzersetzt unter Atmosphärendruck destillieren, auch dies im Gegensatz zu den Sulfochloriden, die sich dabei meist zersetzen.

Im Gegensatz zu den Sulfochloriden besitzen die Sulfofluoride der Kohlenwasserstoffe meist einen angenehmen, er-

[1]) Ber. 9, 519 (1876).

frischenden, starken Geruch. (Benzoylfluorid riecht dagegen nach Traube und Krahner[1]) täuschend nach Benzoylchlorid.) Nur das Sulfofluorid des 1,3-Dimethyl-5-tertiärbutylbenzols riecht ganz schwach erdölartig. Geruchschemisch interessant ist, daß dessen Dinitroprodukt, das sich also vom künstlichen Moschus durch Ersatz einer Nitrogruppe durch die SO_2F-Gruppe unterscheidet, genau wie jenes riecht, während das entsprechende Sulfochlorid den typisch unangenehmen Sulfochloridgeruch aufweist. Unter Umständen kann also die SO_2F-Gruppe die Nitrogruppe geruchschemisch ersetzen.

Die Schmelzpunkte der Mono- und Disulfofluoride liegen teils unter, teils über denen der entsprechenden Sulfochloride, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Ausgangskörper	Schmp. des Sulfofluorids	Schmp. des Sulfochlorids
Monosulfofluoride:		
Toluol (1 : 4)	43—44°	71°
p-Xylol	24,5	24—26
m-Xylol	flüssig	34
Mesitylen	73,5—74	57
Tertiärbutylbenzol	127—128	139,5—140,5
Naphthalin (α)	56	66
„ (β)	87—88	76
Tetralin (1)	75—77	70—71
Nitrobenzol (1 : 3)	48	60,5
Jodbenzol (1 : 3)	flüssig	23
Nitrotoluol (2 : 4)	48—49	36
„ (4 : 2)	57—58	43—44,5
Benzoesäure (1 : 3)	154—155	133—134
Disulfofluoride:		
Benzol (1 : 3)	38—39	63
Toluol (1 : 2 : 4)	87—88	56
1,3-Xylol (2 : 4)	116—117	129
Naphthalin (1 : 5)	202	183

Es wurde auch geprüft, ob Sulfofluoride an Stelle von Sulfochloriden eine Beckmannsche Umlagerung bewirken können. Indessen blieb Benzophenonoxim bei zweistündigem

[1]) A. a. O.

Kochen bzw. Erhitzen im Rohr auf 150° mit Benzolsulfofluorid in Pyridin unverändert.

Besonders genau ist die Sulfofluorierung des Toluols untersucht worden. Dabei entstehen o- und p-Toluolsulfofluorid in etwa den gleichen Mengen wie o- und p-Toluolsulfochlorid bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure. Die p-Verbindung läßt sich aus dem Gemisch ausfrieren. Den o-Körper durch Destillation rein zu erhalten, gelingt bei dem geringen Siedepunktsunterschied nicht. Es ließ sich aber aus einer an o-Produkt durch systematisches Fraktionieren und Ausfrieren angereicherten Fraktion dadurch gewinnen, daß es gelang, sein 4-Nitroderivat zu isolieren, dies zu reduzieren und über die Diazoniumverbindung die Amidogruppe wieder zu entfernen.

Oxydation des p-Toluolsulfofluorids gibt 1-Benzoesäure-4-sulfofluorid. Die isomere 1,3-Verbindung konnte aus 1-Benzoesäure-3-sulfochlorid, dem bekannten Einwirkungsprodukt von Chlorsulfonsäure auf Benzoesäure[1]), erhalten werden (vgl. unten). Da Sulfofluoride gegen Thionylchlorid unempfindlich sind, läßt sich in diesen Körpern die Carboxylgruppe gegen die Carbonsäurechloridgruppe austauschen, und über diese reaktionsfähigen Carbonsäurechloride lassen sich deren Ester, Amide, Anhydride usw. erhalten, so daß man auf diesem Wege zu einer ganzen Reihe sonst nicht darstellbarer Sulfofluoride kommen kann. Dargestellt wurden: 1-Benzoesäureäthylester-4-sulfofluorid, 1-Benzamid-4-sulfofluorid, Anhydrid des 1-Benzoesäure-3-sulfofluorids, 1-Benzamid- und 1-Benzanilid-3-sulfofluorid, 1-Benzoesäureäthyl- und -propyl-3-sulfofluorid. Andererseits läßt sich in diesen Verbindungen auch das Fluor substituieren. So wurden erhalten das Methylamid und das Benzylamid der 1-Benzoesäurepropylester-3-sulfonsäure.

Über die Sulfofluoride läßt sich übrigens eine Trennung von Mesitylen und Pseudocumol, die ja gemeinsam in der etwa bei 170—180° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers

---

[1]) Smiles u. Stewart, Journ. Chem. Soc. **119**, 1792 (1921); Chem. Zentralbl. **1922**, I, 680.

vorkommen, erreichen. Solche Trennung ist schon über die Sulfonsäuren[1]) — dabei erhält man insbesondere reines Pseudocumol — und über die Sulfamide[2]), die aus dem Gemisch der Sulfochloride gewonnen wurden, durchgeführt worden. Wir haben aus einem Gemisch von Mesitylen und Pseudocumol im Verhältnis 1 : 5 das Mesitylen als festes Sulfofluorid in solchen Mengen ausfrieren können, daß die Trennung unter Berücksichtigung der bei reinem Mesitylen erzielbaren Ausbeute fast quantitativ war.

Auch substituierte Benzolkohlenwasserstoffe lassen sich sulfofluorieren. Nitroderivate der Benzole scheinen der Reaktion allerdings nicht zugänglich zu sein, wenigstens blieb Fluorsulfonsäure auf o- und p-Nitrotoluol auch bei höherer Temperatur ohne Einwirkung. Dasselbe war bei Benzoesäure der Fall; bei 125° trat keine Reaktion, bei der Siedetemperatur der Fluorsulfonsäure Zersetzung ein.

Dagegen gelang die Sulfofluorierung von Phenolen, Nitrophenolen, Amidophenolen und Phenoläthern. Dabei entstehen aus Phenolen bei Zimmertemperatur Mono-, bei höherer Temperatur Disulfofluoride im Gegensatz zur Chlorsulfonsäure, die nach den Untersuchungen von Pollak und seinen Mitarbeitern[3]) stets Disulfochloride gibt. Das ist insofern wichtig, als man dadurch imstande ist, eine ganze Anzahl von Derivaten der Phenolmonosulfonsäuren darzustellen, die man bisher nicht gewinnen konnte. Sulfonylide, wie sie Pollak bei höherer Temperatur mit Chlorsulfonsäure erhalten hat, bildeten sich mit Fluorsulfonsäure nicht.

Phenol selbst gab p-Phenolsulfofluorid; wahrscheinlich nebenbei entstehende o-Verbindung konnte nicht isoliert werden.

---

[1]) Armstrong, Ber. **11**, 1697 (1878); Jacobsen, Ann. Chem. **184**, 184 (1877).

[2]) Jacobsen, ebenda 198.

[3]) Pollak u. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. **46**, 383, 499 (1925), **47**, 109 (1926). — Als die Pollaksche Arbeit erschien, hatten wir gerade Versuche zur Darstellung von Phenolmonosulfochloriden begonnen, die wir mit Rücksicht auf diese Arbeit abgebrochen haben. Übrigens ist ein Monosulfochlorid eines nicht substituierten Phenols bekannt, das m-Phenolsulfochlorid, das von Szathmány, Ber. **43**, 2486 (1910) aus m-phenolsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid dargestellt wurde.

Die Konstitution geht aus der Bildung von p,p'-Dioxydiphenylsulfon mit Phenol und Aluminiumchlorid hervor, während mit Benzol das noch unbekannte p-Oxydiphenylsulfon erhalten wurde. Von Derivaten wurden dargestellt: 2-Nitrophenol-4-sulfofluorid, das auch — und das beweist seine Konstitution — aus o-Nitrophenol und Fluorsulfonsäure gewonnen wurde, 2-Amidophenol-4-sulfofluorid und 2-Formylamidophenol-4-sulfofluorid. Die Wasserabspaltung dieses Körpers, die uns ein Sulfofluorid des Benzoxazols liefern sollte, gelang leider nicht.

p-Kresol gab das 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfofluorid, dessen Konstitution durch Überführung in die entsprechende Sulfonsäure vom Schmp. 54°, sowie durch Behandlung mit heißer, verdünnter Salpetersäure bestimmt wurde, wobei unter Eliminierung der Sulfofluoridgruppe das bekannte 4-Oxy-3,5-dinitro-1-methylbenzol entstand, während mit Nitriersäure glatte Nitrierung zum 4-Oxy-6-nitro-1-methylbenzol-3-sulfofluorid eintrat.

o- und m-Kresol lieferten Sulfofluoride, deren Konstitution noch nicht feststeht. Beim Behandeln mit heißer, verdünnter Salpetersäure wurde beim o-Kresolsulfofluorid nicht, wie bei der p-Verbindung, die SO_2F-Gruppe durch die Nitrogruppe ersetzt, sondern es bildete sich in normaler Reaktion Nitro-o-kresolsulfofluorid.

In den Phenolsulfofluoriden ist das Fluor gegen Wasserstoffionen fast so reaktionsträge wie in den Sulfofluoriden der Kohlenwasserstoffe. Gasförmiges Ammoniak bildet in Äther ohne Herausnahme des Fluors die entsprechenden Ammoniumphenolate. Diese zersetzen sich allerdings, in festem Zustande sehr langsam im Laufe von Monaten, in wäßriger Lösung schon in Stunden, unter Herausnahme von Fluorammonium und Bildung von Sulfonyliden, wie solche Anschütz[1]) bei der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenolsulfonsäuren erhalten hat. Wird aber in die Phenolsulfofluoride Halogen eingeführt, so werden die Ammoniumphenolate beständiger und die Sulfonylidbildung bleibt aus. Z. B. lassen sich die Ammoniumverbindungen des Dijodphenolsulfofluorids

[1]) Ber. 45, 2378 (1912).

(Sozojodolsulfofluorids) und des 5-Brom-1,4-kresol-3-sulfofluorids aus kochendem Wasser unzersetzt umkrystallisieren. Dasselbe ist bei der Ammoniumverbindung des 2,4-Phenoldisulfofluorids der Fall. Auch die Sulfonylidbildung, die Zincke und Brune[1]) beim 2,6-Dibromphenol-4-sulfochlorid mit Natriumacetat schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten, tritt beim Bromkresolsulfofluorid erst beim Kochen ein.

Mit flüssigem Ammoniak gibt Phenolsulfofluorid nicht das Sulfamid, sondern das entsprechende Imid.

Die Phenolsulfofluoride riechen phenolartig.

Gegen Mono- und Dimethylamin verhält sich p-Phenolsulfofluorid wie die Sulfofluoride der Kohlenwasserstoffe, d. h. es bildet damit das entsprechende Methyl- bzw. Dimethylsulfamid. Daß aber die Fluoratome in den Phenolsulfofluoriden lockerer gebunden sind als in den Kohlenwasserstoffderivaten, zeigt die Tatsache, daß Phenolsulfofluorid auch mit Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Bildung des Anilinphenolats des p-Phenolsulfanilids reagiert. Auch Phenoldisulfofluorid bildet dabei das Disulfanilid.

Während p-Toluoldisulfofluorid sich nicht nitrieren ließ, lieferte Phenoldisulfofluorid glatt 6-Nitrophenol-2,4-disulfofluorid, das sich zum entsprechenden Amidokörper reduzieren ließ.

p-Anisolsulfofluorid gibt bei der Nitrierung 2-Nitro-4-anisolsulfofluorid. Das erhält man auch aus dem Silberphenolat des 2-Nitrophenol-4-sulfofluorids mit Jodmethyl. Das beweist seine Konstitution. Dagegen gelang die Darstellung des entsprechenden Phenetolderivates nicht durch direkte Nitrierung, sondern nur auf dem zweiten Wege. Reduktion des Nitroanisolsulfofluorids lieferte das Amidoderivat.

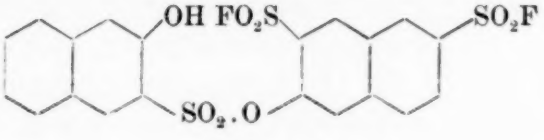
Aus β-Naphthol ließ sich kein Monosulfofluorid[2]), sondern

[1]) Ber. 41, 902 (1908); Zincke u. Kempf, Ber. 44, 418 (1911).

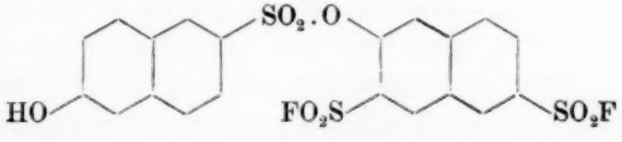
[2]) Chlorsulfonsäure liefert im Gegensatz dazu bei tiefer Temperatur 2-Naphthol-1-monosulfonsäure, Armstrong, Ber. 15, 204 (1882); Bucherer, Farbenchemie, 2. Aufl. 1921, O. Spamer-Leipzig, S. 133; mit Fluorsulfonsäure trat bei tiefer Temperatur keine Reaktion ein, aber auch hier muß aus Analogiegründen die primäre Bildung der 2,1-Verbindung angenommen werden, die sich infolge höherer Temperatur umlagert und weiter sulfofluoriert wird.

nur das 2-Naphthol-3,6-disulfofluorid erhalten. Dasselbe entsteht aus 2-naphtholsulfonsaurem Natrium mit Fluorsulfonsäure. Dessen Konstitution ließ sich auf folgendem Wege bestimmen: Das Natriumsalz der G-Säure bildet mit Fluorsulfonsäure ein 2-Naphtholdisulfofluorid, dem nur die Stellung 6,8 zukommen kann. Dies ist mit dem obigen nicht identisch. R-Säure gibt unter denselben Verhältnissen ein 2-Naphtholtrisulfofluorid, das man auch aus dem fraglichen 2-Naphtholdisulfofluorid mit überschüssiger Fluorsulfonsäure bei höherer Temperatur erhält. Folglich muß das Trisulfofluorid die Stellung 3,6,8 besitzen und das aus β-Naphthol erhaltene kann nur die 3,6-Verbindung sein. Aus Analogiegründen wird dem aus 2-naphthol-6-sulfonsaurem Natrium und Chlorsulfonsäure erhaltenen Disulfochlorid die Konstitution eines 2-Naphthol-3,6-disulfochlorids zugeschrieben.

Anzeichen dafür, daß aus β-Naphthol primär ein Monosulfofluorid entsteht, fanden wir in der Tatsache, daß das zuerst in Äther klar lösliche Rohprodukt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen nun nicht mehr löslichen Teil in allerdings geringen Mengen enthielt, der der Analyse nach ein 2-Naphtholsulfonsäureester des 2-Naphtholdisulfofluorids war, dem eine der beiden Konstitutionen



oder



zukommen muß. Das würde bedeuten, daß das Monosulfofluorid labileres Fluor enthielt, das sich leicht mit einem Molekül des Naphtholdisulfofluorids verestert. Zur weiteren Untersuchung war die Ausbeute zu gering.

2-Naphthol-6,8-disulfofluorid und 2-Naphthol-3,6,8-trisulfofluorid unterscheiden sich vom 2-Naphthol-3,6-disulfofluorid einmal dadurch, daß sie als bisher einzige Sulfofluoride Krystallwasser enthalten. Es kam dadurch die Vermutung auf, daß gar nicht das Di- bzw. Trisulfofluorid, sondern eine Sulfo-

fluorid- bzw. Disulfofluoridsulfonsäure vorlag, zumal die Analysenwerte dieser Körper für C und H sehr nahe beieinander liegen. Daß dies nicht der Fall ist, zeigte die Analyse der Ammoniumverbindungen, die nur ein NH_3 enthielten. Weiter unterscheiden sie sich dadurch, daß sie in Wasser, besonders in der Wärme, auch in Alkohol, also in hydrolysierenden Mitteln, sich mit recht intensiv gelber Farbe lösen, so daß Wolle in solchen Lösungen schön gelb angefärbt wird. Und ihre Ammonnaphtholate sind sogar ganz intensiv gelb, in Lösung schön fluorescierend, während das des 2-Naphthol-3,6-disulfofluorids höchstens ganz schwach gelb gefärbt ist. Diese färbende Eigenschaft hängt also offenbar mit der 8-Stellung der einen Sulfofluoridgruppe zusammen, wie ja auch Croceinsäure (2-Naphthol-8-sulfonsäure) sich viel schwieriger mit Diazoniumsalzen kuppeln läßt als die Schäffersche 2,6-Säure. Man könnte daran denken, daß die Einwirkung des phenolischen Hydroxyls auf die SO_3H- (bzw. SO_2F-) Gruppe, die in den 1,8-Verbindungen so groß ist, daß sie zur Wasserabspaltung unter Bildung von Sulfonen führt, in den 2,8-Verbindungen noch stark genug ist, um eine Nebenvalenzbindung zwischen beiden Gruppen hervorzurufen, die einerseits durch Halochromie im Sinne P. Pfeiffers die Farbigkeit, andererseits die geringere Kupplungsfähigkeit bedingt. Der Erscheinung soll noch näher nachgegangen werden.

Salicylsäure als Oxycarbonsäure steht hinsichtlich der Schwierigkeit der Sulfofluorierung zwischen dem Phenol und der Benzoesäure; bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° bildet sie ein Sulfofluorid, das, wie die Überführung in das schon bekannte Sulfamid zeigt, die SO_2F-Gruppe in p-Stellung zum Hydroxyl trägt. Der Methylester riecht merkwürdigerweise zwiebelartig unangenehm. Durch Acetylierung ließ sich das Sulfofluorid des Aspirins gewinnen.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Natriumsalze der G- und R-Säure, sowie der 2-Naphthol-6-sulfonsäure in Sulfofluoride überführen. Das ist eine zweite und ziemlich allgemeine Methode der Darstellung von Sulfofluoriden: Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf die Alkalisalze der Sulfonsäuren. In den oben angegebenen Fällen tritt die Reaktion erst bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger Einführung von einer oder

zwei weiteren Sulfofluoridgruppen ein. In anderen Fällen, z. B. bei den beiden Naphthalinsulfonsäuren, ist Erwärmen nicht nötig. So läßt sich auch das β-Naphthalinsulfofluorid darstellen, das aus Naphthalin durch direkte Sulfofluorierung nicht erhältlich ist. Auch diese Reaktion ist, wie die mit Chlorsulfonsäure, eine Konkurrenzreaktion: denn während 5-brom-1,4-kresol-3-sulfonsaures Kalium mit Fluorsulfonsäure bei etwa 80° in normaler Weise 5-Brom-1,4-kresol-3-sulfofluorid gibt, liefert unter den gleichen Bedingungen p-kresol-3-sulfonsaures Kalium infolge seines reaktionsfähigen 5-Wasserstoffatoms das Halbfluorid der 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfonsäure; ein Ersatz des SO_3K durch SO_2F tritt nicht ein. Chlorsulfonsäure bildet dagegen schon bei 50—60° das von Pollak[1]) beschriebene 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfochlorid. p-Phenolsulfonsaures Natrium gibt mit Fluorsulfonsäure p-Phenolsulfofluorid.

Schließlich lassen sich Sulfofluoride noch auf eine dritte Art herstellen: Wie Chlorsulfonsäure Sulfofluoride in Sulfochloride überführt, so werden umgekehrt aus Sulfochloriden mit Fluorsulfonsäure Sulfofluoride. Auch diese Reaktion verläuft zuweilen, z. B. beim Benzol- und Toluolsulfochlorid, schon bei Zimmertemperatur, in anderen Fällen, z. B. beim 1-Benzoesäure-3-sulfochlorid, erst in der Wärme. m-Benzoldisulfofluorid, das aus Benzol und Fluorsulfonsäure nicht entsteht, läßt sich so gewinnen.

Versuche, aus äthansulfonsaurem Natrium oder aus Äthansulfochlorid mit Fluorsulfonsäure den ersten Vertreter der aliphatischen Sulfofluoride darzustellen, führten auch bei höherer Temperatur nicht zum Ziele. Desgleichen gelang es nicht, aus Sulfochloriden mit Arsentrifluorid zu Sulfofluoriden zu kommen, während sich z. B. Thionylfluorid so aus Thionylchlorid gut gewinnen läßt.

Schließlich haben wir versucht, aus Acetophenon, das ja unter bestimmten Bedingungen eine Sulfonsäure zu bilden vermag[2]), während es sonst durch Schwefelsäure leicht zur Benzolsulfonsäure aufgespalten wird[3]), ein Sulfofluorid dar-

[1]) Monatsh. **46**, 393 (1925).
[2]) Krekeler, Ber. **19**, 2626 (1886).
[3]) Derselbe, ebenda 676.

zustellen. Dabei gewannen wir bei etwa 110° — tiefer trat keine Reaktion ein — in minimaler Ausbeute einen Körper, den wir durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern vom unangegriffenen Acetophenon trennen konnten, der fluorhaltig war und ziemlich unscharf bei 115—117° schmolz. Er machte keinen einheitlichen Eindruck und enthielt keinen Schwefel. Der Analyse nach muß es sich um ein Gemisch von Mono- und Difluoracetophenon gehandelt haben (gef. C 65,40; H 4,64. Ber. für C_8H_7OF C 69,56; H 5,07; für $C_8H_6OF_2$ C 61,55, H 3,85%). Fluorsulfonsäure hat also hier fluorierend gewirkt; die chlorierende Wirkung von Chlorsulfonsäure ist ja schon gelegentlich beobachtet worden.

Die Sulfofluoride, die zunächst wegen ihrer besonderen Beständigkeit unsere Aufmerksamkeit erregten, besitzen auch eine ziemlich hohe keimtötende Kraft. So erwies sich nach Untersuchungen von Herrn Prof. Pribram das Ammoniumsalz des 1-Benzoesäure-4-sulfofluorids als besonders wirksam gegenüber sonst sehr resistenten sporenhaltigen Bakterien (Repräsentant B. subtilis), und ganz besonders gegenüber Milchsäurebakterien schon in einer Konzentration von 0,5‰. Nach Untersuchungen von Herrn Prof. Zikes-Wien steht das Chlorhydrat des o-Amidophenolsulfofluorids und das Ammoniumsalz des 1-Benzoesäure-3-sulfofluorids dem Chinosol an keimtötender Kraft wenig nach. Diese Untersuchungen werden fortgesetzt. Wertvoll ist dabei, daß man wasserlösliche und wasserbeständige Derivate der Sulfofluoride herstellen kann.

Herrn Dr.-Ing. Max Boëtius danken wir herzlichst für die Ausführung der vielen Mikroanalysen, ebenso Herrn Dipl.-Ing. J. Roch für verschiedene Makroanalysen.

Die Versuche

Benzolsulfofluorid

Angewandt wurde bei dieser und den meisten anderen Sulfofluorierungen ein Eisengefäß mit aufgeschraubtem Deckel, der mit einem Rührer mit Quecksilberdichtung, ferner mit Tropftrichter, Thermometerhülse und Gasableitungsrohr versehen war. Nur bei kleineren Versuchen, bei denen Rühren nicht

nötig war, wurden kleinere, offene Eisengefäße oder ausnahmsweise auch ein Platingefäß benutzt.

55 g Benzol wurden in 6 Stunden bei 16—20° unter Rühren zu 225 g Fluorsulfonsäure gegeben, dann wurde bei der gleichen Temperatur noch 9 Stunden gerührt. Nach dem Gießen der Reaktionsmasse auf Eis, Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser und Entsäuern mit Calciumcarbonat wurde der Äther verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute an Benzolsulfofluorid 77,5 g = 62% der Theorie; im Kolben blieben 9,5 g Sulfobenzid. Das Fluorid siedete konstant bei 90—91° (14 mm). Sdp. bei Atmosphärendruck 203—204°. $n_D^{18} = 1{,}49316$; $d_{4°}^{20°} = 1{,}3286$.

0,1413 g gaben 0,2320 g CO_2 und 0,0379 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5O_2FS$:		Gefunden:
C	45,00	44,79 %
H	3,12	2,98 „

Benzolsulfofluorid entsteht auch, wenn man 36 g Benzolsulfochlorid mit 144 g Fluorsulfonsäure 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt und wie oben aufarbeitet.

0,2154 g gaben 0,3537 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5O_2FS$:		Gefunden:
C	45,00	44,80 %
H	3,12	3,35 „

Amidierung: 2 g Benzolsulfofluorid schieden beim Schütteln mit 8 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak nach 15 Minuten Benzolsulfamid vom Schmp. 148,5° mit 71% der theoretischen Ausbeute ab. 4 g Benzolsulfofluorid gaben mit 8 g flüssigem Ammoniak über Nacht bei Zimmertemperatur im Druckgefäß nach dem Herauslösen des Fluorammoniums 3,6 g Benzolsulfamid = 92% der Theorie vom gleichen Schmelzpunkt. Eine ätherische Lösung von Benzolsulfofluorid reagierte mit trockenem Ammoniakgas bei 30° nicht.

Reaktion mit Anilin: Benzolsulfofluorid bildete mit Anilin selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 180—185° kein Benzolsulfanilid.

Reaktion mit Alkohol: Mehrtägiges Stehenlassen von Benzolsulfofluorid mit Alkohol bewirkt keine Reaktion. Erst durch Zugabe von Alkali nach Schotten-Baumann bei einer

Temperatur von nicht über 15° wurden aus 10 g Fluorid 9 g Benzolsulfonsäureester vom Sdp. 156° (15 mm) erhalten.

Reaktion mit Phenylhydrazin: Eine Lösung von 3 g Phenylhydrazin und 2 g Benzolsulfofluorid scheiden innerhalb eines Tages Krystallnadeln ab, die sich bei mehrtägigem Stehen ziemlich vermehren. Zur Reaktionsbeendigung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, mit verdünnter Salzsäure digeriert, Unlösliches abfiltriert, dies mit Salzsäure und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Geruch nach dem Ausgangsprodukt zeigt, daß die Reaktion auch dann noch nicht vollständig verlaufen ist. Rohausbeute = 0,8 g. Aus Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmp. 154—155°. Angegeben für Benzolsulfonsäurephenylhydrazid 146°[1]) und 148—150°[2]). Die Identität damit ergibt die Analyse.

3,466 mg gaben 0,351 ccm N bei 20° und 742 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	11,29	11,52 %

Überführung in Benzolsulfochlorid: Zu 5 g in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöstem Fluorid wurden 5 g wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen gegeben. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf 50° zu Ende geführt, das Produkt auf Eis gegossen, nach Zugabe von Salzsäure ausgeäthert, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Rückstand: 5 g Benzolsulfochlorid vom Sdp. 120 bis 121° (17 mm).

0,1075 g gaben 0,0865 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_5O_2ClS$:		Gefunden:
Cl	20,11	19,91 %

Mit Eisenchlorid ließ sich die Reaktion nicht durchführen, wohl aber dadurch, daß das Fluorid mit der vierfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann auf Eis gegossen und wie oben aufgearbeitet wurde. Das resultierende Öl zeigte Geruch und Siedepunkt (118—121° bei 18 mm) des Benzolsulfochlorids.

Überführung in Sulfobenzid: Zu einer Lösung von 5 g Benzolsulfofluorid in 20 g Benzol wurden allmählich 5 g

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 132 (1878).
[2]) Limpricht, Ber. **20**, 1239 (1887).

Aluminiumchlorid gegeben. Nach dem Erwärmen auf 50—55° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 2,8 g Sulfobenzid = 40% der Theorie. Schmp. 123°.

Reduktion: Eine Mischung von 10 g Benzolsulfofluorid und 25 g granuliertem Zink in konzentrierter Salzsäure wurde bis zur Lösung des Zinks unter Rückfluß erhitzt. Da die Reaktion nicht zu Ende gegangen war, wurde noch 12 Stunden unter öfterer Zugabe von Zink erhitzt. Trotzdem gab das in üblicher Weise aufgearbeitete Produkt nur 2 g Thiophenol neben 5,5 g unverändertem Fluorid.

m-Nitrobenzolsulfofluorid

45 g Benzolsulfofluorid werden bei einer Temperatur von nicht über 60° nach und nach zu einer Mischung von 90 g rauchender Salpetersäure und 120 g konzentrierter Schwefelsäure gegeben, dann wird noch eine Stunde auf 60° erwärmt. Das auf der Nitriersäure schwimmende Öl wird abgetrennt und mit heißem Wasser gewaschen. Das nach dem Erkalten erstarrte Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 48°, vorher Sintern. Beim Umkrystallisieren aus Benzol kommt es in intensiv gelben Nadeln heraus, die beim Trocknen auf Ton völlig weiß werden, um sich dann in Alkohol mit allerdings weniger intensiv gelber Farbe zu lösen. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig.

0,2011 g gaben 0,2583 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.
0,1447 g „ 8,4 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_4O_4NFS$:		Gefunden:
C	35,12	35,03 %
H	1,95	1,85 „
N	6,83	6,92 „

Zur Konstitutionsbestimmung wurde der Körper mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak 4 Tage im Druckgefäß bei Zimmertemperatur belassen. Die beim Behandeln mit Wasser zurückbleibenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 166°. Angegeben für m-Nitrobenzolsulfamid 167—168°.

m-Amidobenzolsulfofluorid

30 g m-Nitrobenzolsulfofluorid und 40 g granuliertes Zinn werden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt oder gerührt; in dem Maße, wie die Selbsterwärmung, die nicht über 60° steigen soll, nachläßt, werden im ganzen 200 ccm Salzsäure zugegeben. Die Reaktion ist fertig, wenn sich eine Probe klar in Wasser löst. Es wird von eventuell noch vorhandenem Zinn abgegossen, gekühlt, das ausgeschiedene Zinndoppelsalz abfiltriert und das Filtrat sowie das in Wasser gelöste Zinndoppelsalz mit Natronlauge 1:1 unter Kühlung mit Kältemischung (Temperatur nicht über 10°) alkalisch gemacht und ausgeäthert. Oder man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und macht das Filtrat vom Schwefelzinn unter sehr guter Kühlung alkalisch. Das Amin fällt in Klümpchen aus und wird nach dem Abpressen auf Ton aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Harte, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 29—30°. Siedepunkt unter teilweiser Zersetzung bei 297—299°.

0,3028 g gaben 19,9 ccm N bei 12° und 761 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_2NFS$:		Gefunden:
N	8,00	7,88 %

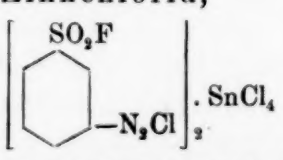
Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Das Chlorhydrat fällt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amins und krystallisiert aus wenig salzsäurehaltigem Wasser in feinen Nädelchen vom Schmp. 165—167°.

0,1002 g gaben 0,0689 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_6O_2NFS.HCl$:		Gefunden:
Cl	16,79	17,01 %

Benzol-1-sulfofluorid-3-diazoniumchlorid–Zinnchlorid,



10 g m-Amidobenzolsulfofluorid–Chlorhydrat–Zinnchlorid werden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure innig verrieben

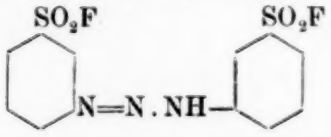
und dann in üblicher Weise diazotiert. Ein dabei entstehendes, rosa gefärbtes Salz wird nach dem Abfiltrieren mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Bei 155—156° Zersetzung unter Gasentwicklung.

0,2561 g gaben 17,5 ccm N bei 21° und 757 mm.
0,2407 g „ 0,0501 g SnO_2.

Berechnet für $(C_6H_4O_2N_2FClS)_2.SnCl_4$:		Gefunden:
N	7,89	7,90 %
Sn	16,76	16,40 „

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer löslich. Er zeigt die Eigenschaften einer Diazoniumverbindung, kuppelt mit β-Naphthol zu einem feurigroten Farbstoff und gibt mit warmer Jodkaliumlösung Stickstoffentwicklung unter Bildung eines Öles, das dem Geruch nach Jodbenzolsulfofluorid ist.

Diazoaminobenzol-3,3′-disulfofluorid,



5 g m-Amidobenzolsulfofluorid-Chlorhydrat werden mit 2 g konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser verrieben und mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Beim Erwärmen in Wasser von 35—40° scheiden sich in $^1/_2$ Stunde reichliche Mengen hellgelber Flocken ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 175—176° unter Gasentwicklung.

0,1008 g gaben 9,8 ccm N bei 12° und 766 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9O_4N_3F_2S_2$:		Gefunden:
N	11,64	11,74 %

Der Körper ist chlorfrei; er kuppelt nicht. In salzsaurer Lösung geht er mit Nitrit als Diazoniumsalz in Lösung. Alkohol löst kalt ziemlich, heiß sehr leicht. Wasser löst nicht.

m-Jodbenzolsulfofluorid

5 g m-Amidobenzolsulfofluorid werden in 8—9 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser heiß gelöst, und durch rasches Abkühlen wird das Sulfat als feine Krystallmasse abgeschieden. Dann wird mit 2,2 g Nitrit in 10 ccm

Wasser diazotiert, die Diazoniumlösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 15 g Jodkalium in 20 ccm Wasser versetzt. Nach einer Stunde wird mit schwefliger Säure entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Äther verjagen. Das Jodid siedet bei 137° (13—14 mm). Ausbeute 6—7 g. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

0,1994 g gaben 0,1842 g CO_2 und 0,0285 g H_2O.
0,1711 g „ 0,1370 g $BaSO_4$ und 0,1399 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_4O_2FJS$:		Gefunden:
C	25,17	25,20 %
H	1,40	1,59 „
S	11,19	10,98 „
J	44,41	44,19 „

1-Phenyljodidchlorid-3-sulfofluorid

In eine Lösung von 5 g m-Jodbenzolsulfofluorid in 20 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung Chlor bis zur Sättigung geleitet. Ein gelber Krystallbrei wurde abfiltriert und zunächst auf Ton, dann im Vakuum getrocknet. Schmp. 98—99°.

0,4036 g verbrauchten 10,85 ccm n/5-$Na_2S_2O_3$.

Berechnet für $C_6H_4O_2FCl_2JS$:		Gefunden:
Cl	19,88	19,06 %

Der Körper ist ziemlich beständig. Eine im Dunkeln aufbewahrte Probe schmolz nach 3 Tagen noch bei 97°.

m-Cyanbenzolsulfofluorid

Die wie oben bereitete und verdünnte Diazoniumsulfatlösung wird allmählich unter Schütteln zu einer 50—60° warmen Lösung von 15 g Cyankalium in 20 g Wasser und 13 g Kupfersulfat in 40 g Wasser gegeben. Nach 10—15 Minuten langem Erwärmen auf 50° wird abgekühlt, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Zuerst geht ein nicht weiter untersuchtes Öl, dann das Nitril über, das zu weißen Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser zarte, schneeartige Krystalle vom Schmp. 69—70°. Ausbeute nur 30—40 % der Theorie.

0,1722 g gaben 11,5 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_2NFS$:		Gefunden:
N	7,57	7,69 %

Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol, ziemlich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

m-Benzoldisulfofluorid

15 g m-Benzoldisulfochlorid und 80 g Fluorsulfonsäure wurden 19 Stunden im Luftbade auf 90—100° (Bad) erhitzt. Der beim Gießen auf Eis ausfallende, schmierige Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verjagt, der Rückstand mit 100 ccm Wasser zur Entfernung unveränderten Sulfochlorids 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann das Sulfofluorid mit Dampf abgetrieben. Farbloses Öl, das nach längerem Stehen, eventuell erst beim Impfen, erstarrt. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 60—70°) = 38—39°.

0,2152 g gaben 0,2354 g CO_2 und 0,0304 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_4F_2S_2$:		Gefunden:
C	29,75	29,83 %
H	1,65	1,57 „

Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Benzin.

Toluolsulfofluorid

Wie beim Benzolsulfofluorid wurden 300 g Toluol in 12 Stunden bei 20—23° zu 1200 g Fluorsulfonsäure gegeben. Dann wurde bei Zimmertemperatur noch 10 Stunden turbiniert. Das durch Gießen auf Eis ausgeschiedene Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute 504 g = 89 % der Theorie eines wasserklaren, fast farblosen, eigentümlich, aber angenehm riechenden Öls.

Arbeitet man bei tiefer Temperatur (0°) oder vermindert man die Fluorsulfonsäure um die Hälfte, so sinkt die Ausbeute an Destillat, und die Ausbeute an Ditolylsulfon, die bei obigem Versuch nur gering ist, steigt.

Das Produkt siedet nach einem geringen Vorlauf restlos

bei 97—100,8° (11,5 mm). Die Analyse des Destillates zeigt, daß es die Zusammensetzung eines Toluolsulfofluorids besitzt.

0,1217 g gaben 0,2130 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_2FS$:		Gefunden:
C	48,28	47,73 %
H	4,02	3,83 „

Bei sorgfältigem Fraktionieren mit Aufsatz gelingt es, aus der höchstsiedenden Fraktion weiße Krystalle zu erhalten, die bei 41° schmelzen. Einfacher und in besserer Ausbeute bekommt man diese beim Abkühlen des Rohproduktes durch Eis–Kochsalz–Kältemischung, besonders beim Impfen mit etwas fester Substanz. So ließen sich aus 1200 g eines Rohproduktes 232 g = 23 % des festen Körpers ausfrieren. Sie lösen sich in den üblichen organischen Solventien schon in der Kälte sehr leicht und können durch Abkühlen einer bei 25° gesättigten Lösung in Petroläther auf 0° oder darunter gereinigt werden. Weiße Nädelchen vom Schmp. 43—44°. Sie zeigen den Geruch des Rohproduktes und die Analysenwerte eines Toluolsulfofluorids:

0,1160 g gaben 0,2049 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_2FS$:		Gefunden:
C	48,28	48,18 %
H	4,02	4,11 „

Beim Behandeln mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak verschwinden sie langsam; dafür krystallisieren im Laufe von Stunden Blättchen aus, die sich durch Schmp. und Mischschmp. 137—137,5° als p-Toluolsulfamid erweisen. Die Nädelchen sind also p-Toluolsulfofluorid.

Das Fluorid zeigt bei verschiedenen Drucken folgende Siedepunkte[1]):

Druck	Siedepunkt	Druck	Siedepunkt
16 mm	112,5°	54 mm	144,9°
22 mm	121,5°	67 mm	151,0°
35 mm	133,8°	132 mm	169,5°

[1]) Die Siedepunkte wurden bestimmt, um eventuell das p-Fluorid leichter durch fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsgemisch abtrennen zu können.

Das p-Fluorid entsteht auch aus p-Toluolsulfochlorid mit der vierfachen Gewichtsmenge Fluorsulfonsäure unter den beim Benzolsulfofluorid angegebenen Verhältnissen.

Umgekehrt liefert das Fluorid mit der vierfachen Menge Chlorsulfonsäure unter den gleichen Bedingungen p-Toluolsulfochlorid, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 71—72° schmilzt. Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur schmilzt auch frisch umkrystallisiertes, direkt dargestelltes Sulfochlorid nicht bei 69°, sondern bei 71°. Wird die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf das Fluorid 3 Stunden bei 120—130° vorgenommen und wie oben aufgearbeitet, so resultiert eine langsam erstarrende Masse, die nach dem Abpressen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther Toluol-2,4-disulfochlorid vom Schmp. 53—55° gibt.

p-Toluolsulfochlorid entsteht auch aus dem Fluorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter den beim Benzolsulfofluorid angegebenen Bedingungen.

Analyse des o- und p-Toluolsulfofluoridgemisches

Zur Analyse des Gemisches von o- und p-Toluolsulfofluorid wurde die von Hefelmann[1]) angegebene Methode der Analyse von Saccharin ein wenig modifiziert verwendet: Da die Einwirkung von konzentriertem, wäßrigem Ammoniak die Sulfamide höchstens in 75 prozent. Ausbeute liefert, wurde die Amidierung mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak im Druckgefäß entweder durch 10—12 stündiges Erhitzen auf 110—120°, oder durch mehrtägige Einwirkung bei Zimmertemperatur vorgenommen. Das Amidierungsprodukt wurde mit einer bestimmten Menge Wasser (bei Anwendung von 7 g Fluorid mit 20 ccm) $^1/_2$ Stunde zur möglichsten Entfernung des gebildeten Fluorammoniums geschüttelt (bei quantitativem Auswaschen des Fluorammoniums ging auch etwas Amid in Lösung, und bei der verschiedenen Löslichkeit des o- und p-Toluolsulfamids trat dadurch eine Verschiebung der Mengenverhältnisse ein), scharf abgesaugt, mit 5 ccm Wasser nachgewaschen und getrocknet. Spuren von nicht entferntem Fluorammonium wurden vor der Oxydation durch Destillieren mit der erforder-

[1]) Pharm. Zentralhalle 35, 105 (1894).

lichen Menge Natronlauge und der doppelten vorgeschriebenen Menge Wasser mit vorgelegter Schwefelsäure bestimmt und bei der Berechnung in Betracht gezogen. Gleichzeitig wurde versucht, durch Variierung der Temperatur unter Zugabe von Katalysatoren das Mischungsverhältnis zwischen o- und p-Toluolsulfofluorid zu verändern, indessen, wie die Analysen zeigen, ohne Erfolg. Der Gehalt an o-Fluorid betrug stets rund 40%.

Verhältnis von Toluol zu HSO_3F	Temperatur	Katalysator	Angewandte Substanz	Verbrauchte n/2-H_2SO_4	Gehalt an o-Amid
1 : 4	21—23°	—	2,4335 g	11,29 ccm	39,56%
1 : 4	32—35°	—	2,4540 g	11,38 ccm	39,71%
1 : 5	30—35°	—	2,4663 g	11,94 ccm	41,50%
1 : 4	20—25°	HgO	2,3695 g	11,44 ccm	41,29%
1 : 4	20—25°	Jod	2,4723 g	12,09 ccm	41,79%

Verhalten von o- und p-Toluolsulfofluorid gegen Wasser, Säure und Alkali

Je 1 g reines p-Fluorid und ein Gemisch von o- und p-Fluorid wurden unter Rückfluß mit je 50 ccm Wasser gekocht. Auch nach 8 Stunden ließ sich mit Methylorange keine Spur der Bildung saurer Verseifungsprodukte nachweisen.

In gleicher Weise war bei Anwendung von je 75 ccm n/2-H_2SO_4 mit n/2-NaOH auch nach 16 stündigem Kochen keine Zunahme der Acidität festzustellen. Bei gleicher Behandlung mit 10 prozent. Schwefelsäure ließ sich nach 3 Stunden eine minimale Zunahme der Acidität nachweisen.

Mit 25 prozent. Schwefelsäure trat nach kurzem Kochen Zunahme der Acidität ein. Es wurden von Zeit zu Zeit 2 ccm entnommen, auf 100 ccm aufgefüllt und 20 ccm davon mit n/2-NaOH zurücktitriert. Die folgende Tabelle zeigt, daß die o-Verbindung etwas langsamer als die p-Verbindung verseift wird.

	o- + p-Fluorid	p-Fluorid
20 ccm verbrauchten nach 0 Stunden	9,42 ccm	9,42 ccm n/2-NaOH
20 „ „ „ 1 „	9,62 „	9,64 „ „
20 „ „ „ 3 „	9,66 „	9,91 „ „
20 „ „ „ 5 „	9,72 „	10,00 „ „

Je 1 g wurden mit 60 ccm 2,5 prozent. Sodalösung unter Rückfluß gekocht. Nach einer Stunde war alles p-Fluorid in Lösung gegangen; die Verseifung des o-p-Gemisches dauerte etwas länger.

Dimethylamid der p-Toluolsulfonsäure

Zu einer Lösung von 8 g p-Toluolsulfofluorid in 40 ccm Alkohol wurden 4 g Dimethylamin gegeben. Nach einigen Minuten begann schwache Erwärmung bis auf 40°. Nach $1^1/_2$ Stunden in Wasser gegegeben. Das ausfallende Öl lieferte nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindunsten Krystalle, die zur Entfernung von unangegriffenem Ausgangsprodukt zweimal mit Petroläther (Sdp. 30—50°) ausgekocht und dann aus Benzin (Sdp. 60—70°) umkrystallisiert wurden. Wundervolle, lange, dicke Nadeln vom Schmp. 86—87°.

0,1577 g gaben 9,9 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2NS$:		Gefunden:
N	7,04	7,18 %

Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester und Benzol, leicht in Äther, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzin und sehr schwer löslich in Wasser auch in der Wärme..

Benzylamid der p-Toluolsulfonsäure

Eine Lösung von 5 g p-Toluolsulfofluorid und 7 g Benzylamin in 25 ccm Alkohol wurde, da in der Kälte keine Reaktion eintrat, eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Dabei schieden sich Krystalle aus. Das Gemisch wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, glänzende Prismen vom Schmp. 115—116°. Angegeben 116°.[1])

2-Nitrotoluol-4-sulfofluorid

100 g p-Toluolsulfofluorid werden unter Rühren bei 0—2° in 700 g Nitriersäure (1 Tl. HNO_3, 1,48 und $1^1/_2$ Tle. H_2SO_4) eingetragen, dann wird noch $^1/_4$ Stunde auf gleicher Temperatur gehalten, auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff große, derbe, schwachgelbliche Krystalle vom Schmp. 48—49°. Ausbeute 106 g = 84 % der Theorie.

---

[1]) Chattaway, Journ. Chem. Soc. 87, 145 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, I, 1011.

0,1308 g gaben 0,1830 g CO_2 und 0,0329 g H_2O.
4,737 mg „ 0,2715 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_4NFS$:		Gefunden:
C	38,35	38,16 %
H	2,76	2,81 „
N	6,39	6,48 „

Das 2-Nitrotoluol-4-sulfofluorid ist in Äther, Aceton, Essigester, Benzol und Benzin sehr leicht, in Alkohol nur in der Wärme leicht, in Schwefelkohlenstoff in der Wärme sehr leicht und in Wasser nicht löslich. Mit Wasserdampf ist es nur schwer flüchtig.

Nach 20stündigem Behandeln mit flüssigem Ammoniak und Digerieren des Reaktionsproduktes mit Wasser resultiert nach dem Umkrystallisieren des Ungelösten aus heißem Wasser 2-Nitrotoluol-4-sulfamid vom Schmp. 144—145°. Angegeben 144°.

2,733 mg gaben 0,3058 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_4N_2S$:		Gefunden:
N	12,96	13,04 %

Mit Chlorsulfonsäure reagiert das Nitrosulfofluorid bei Zimmertemperatur nicht. Bei 10stündigem Erwärmen mit der vierfachen Menge auf 100° und Aufarbeiten, wie beim Benzolsulfofluorid angegeben, resultiert nach dem Behandeln mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—70°) ein bei 36—37° schmelzender Körper. Angegeben für 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorid und für 2-Nitrotoluol-6-sulfochlorid 36°. Nach dem Ausgangskörper kann nur das erste Sulfochlorid vorliegen.

2-Amidotoluol-4-sulfofluorid

Ein Gemisch von 30 g gepulvertem 2-Nitrotoluol-4-sulfofluorid, 48 g Zinnspänen und 180 ccm konzentrierter Salzsäure wird bei einer durch Kühlung festgehaltenen Temperatur von 40—42° lebhaft turbiniert. Beginnt die Temperatur von selbst zu sinken (etwa nach $^1/_4$ Stunde), so wird noch 10 Minuten ohne Kühlung gerührt, mit Eis gekühlt und wie beim Amidobenzolsulfofluorid aufgearbeitet. Die Ätherlösung hinterläßt 21,5 g = 83 % der Theorie rohes 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid vom Schmp. 92—94°, der durch Umkrystallisieren

aus viel Benzin oder verdünntem Alkohol auf 96—97° steigt. Fast weiße, lange Nadeln.

0,1521 g gaben 0,2468 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.
4,086 mg „ 0,2773 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_2NFS$:		Gefunden:
C	44,44	44,25 %
H	4,25	4,52 „
N	7,41	7,73 „

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther, Essigester und Benzol. Alkohol löst in der Hitze leicht, Schwefelkohlenstoff und Benzin ziemlich schwer, Wasser sehr schwer.

2-Acetylamidotoluol-4-sulfofluorid

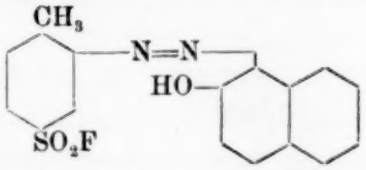
Zu einer Lösung von 2 g 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid in 14 g Pyridin wird unter Eiskühlung 1 g Acetylchlorid gegeben. Ein zuerst entstehender Niederschlag löst sich beim Schütteln bald wieder auf. Nach dem Stehen bei Zimmertemperatur über Nacht wird unter Eiskühlung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gegeben und der ausfallende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 188,5—189,5°.

4,084 mg gaben 7,077 mg CO_2 und 1,646 mg H_2O.
3,496 mg „ 0,198 ccm N bei 15° und 743 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3NFS$:		Gefunden:
C	46,73	47,26 %
H	4,36	4,51 „
N	6,06	6,56 „

Leicht löslich in Aceton, in Alkohol kalt schwer, heiß leicht, in Benzol und Wasser auch heiß sehr schwer löslich, unlöslich in Äther und Benzin.

Toluol-4-sulfofluorid-2-azo-β-naphthol,



4 g 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid werden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser verrieben und diazotiert.

Die filtrierte Lösung wird mit 5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser neutralisiert und in eine Lösung von 5 g β-Naphthol in 15 ccm etwa 10 prozent. Natronlauge gegeben. Der ziegelrote Niederschlag wird gut mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und zuerst aus Benzol, dann zweimal aus Aceton–Benzol umkrystallisiert. Leuchtend rote Nädelchen vom Schmelzpunkt 217°.

4,189 mg gaben 9,141 mg CO_2 und 1,369 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N_2FS$:		Gefunden:
C	59,30	59,51 %
H	3,76	3,66 „

In Aceton, Essigester nnd Benzol kalt schwer, heiß ziemlich leicht bis leicht löslich. Alkohol löst auch in der Wärme schwer, Äther sehr schwer. In verdünnter Natronlauge, in der er in der Kälte unlöslich ist, geht er bei längerem Kochen, offenbar unter Verseifung, mit tief dunkelroter Farbe in Lösung.

p-Toluolsulfofluorid aus 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid

5 g Fluorid werden mit 20 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser wie oben diazotiert; nach dem Filtrieren werden unter Eiskühlung 50 ccm Alkohol und dann 1 g Naturkupfer „C“ zugegeben. Nach Aufhören der stürmischen Stickstoffentwicklung wird 5 Minuten auf siedendem Wasserbade erwärmt, filtriert, abgekühlt und mit Wasser versetzt. Das ausfallende Öl wird beim Impfen mit p-Toluolsulfofluorid bald zum Teil fest. Nach dem Filtrieren und Trocknen Schmp. 42—43°, Mischschmp. mit p-Toluolsulfofluorid 43—44°. Also identisch.

1-Benzoesäure-4-sulfofluorid

Eine Lösung von 8 g p-Toluolsulfofluorid und 10 g Chromsäureanhydrid in 60 ccm Eisessig wird eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen, das Ungelöste abgesaugt, in Äther gelöst, von wenig Unlöslichem befreit und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers weiße Krystalle, die zur Entfernung noch vorhandenen p-Toluolsulfofluorids mit heißem Benzin digeriert werden. Das Unlösliche

wird abfiltriert und mit Benzin gewaschen. Ausbeute 3 g = 32 % der Theorie. Schmp. 270°.

0,1910 g gaben 0,2869 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_5O_4FS$:		Gefunden:
C	41,17	40,97 %
H	2,45	2,68 „

Das 1-Benzoesäure-4-sulfofluorid ist in der Kälte in Äther und Essigester ziemlich, in Alkohol und Eisessig nur wenig, in der Wärme sehr leicht löslich. Wasser löst auch warm sehr schwer, Benzin und Benzol gar nicht. Verdünnte Natronlauge, Soda und Ammoniak lösen leicht.

Das Ammonsalz entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure.

0,1528 g gaben 8,25 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_4NFS$:		Gefunden:
N	6,33	6,30 %

1-Benzoylchlorid-4-sulfofluorid

10 g der Säure werden mit 50 ccm Thionylchlorid $1^1/_4$ Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei geht die Säure nach und nach völlig in Lösung. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand (10,4 g) erstarrt beim Erkalten. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 53—53,5°.

0,1363 g gaben 0,0894 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_4O_3FClS$:		Gefunden:
Cl	15,95	16,22 %

Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther sehr leicht löslich.

1-Benzoesäureäthylester-4-sulfofluorid

Eine Lösung von 2,5 g des Chlorids in 25 ccm absolutem Alkohol wird einen Tag stehen gelassen. Nach dem Verjagen des Alkohols bei Zimmertemperatur erstarrt der Rückstand. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 49—49,5°.

3,643 mg gaben 6,203 mg CO_2 und 1,302 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_4FS$:		Gefunden:
C	46,53	46,44 %
H	3,90	4,00 „

Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther und kaum in Wasser.

1-Benzamid-4-sulfofluorid

In eine Lösung des Chlorids in Äther wird trockenes Ammoniak bis zur Sättigung geleitet und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Das Ausgeschiedene wird abgesaugt und mit Wasser digeriert. Der Äther des Filtrats wird verjagt und die geringe Menge dabei verbleibenden Rückstandes mit dem in Wasser Unlöslichen zusammen aus Essigester umkrystallisiert. Silberglänzende Krystalle vom Schmp. 187–187,5°.

3,039 mg gaben 0,1833 ccm N bei 15,5° und 742,5 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_3NFS$:		Gefunden:
N	6,90	6,97 %

Essigester und Alkohol lösen kalt schwer, warm leicht bzw. sehr leicht. Äther löst sehr wenig; Wasser kalt kaum, heiß ziemlich, Benzol gar nicht.

1-Benzoesäure-3-sulfofluorid

50 g 1-Benzoesäure-3-sulfochlorid[1]) werden mit 200 g Fluorsulfonsäure 20—24 Stunden auf 115—130° (Bad) erhitzt. Der beim Gießen auf Eis entstehende Niederschlag wird abgesaugt, zur Verseifung unveränderten Chlorids mit 400 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das Ungelöste abfiltriert, in ätherischer Lösung mit Tierkohle und Chlorcalcium behandelt und der Äther verjagt. Ausbeute 27 g = 58 % der Theorie 1-Benzoesäure-3-sulfofluorid vom Schmp. 150—152°; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 154—155°; vorher Sintern.

0,1554 g gaben 0,2356 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_5O_4FS$:		Gefunden:
C	41,18	41,35 %
H	2,45	2,63 „

Das Fluorid ist sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, leicht in Alkohol, wenig in Benzol und sehr schwer

[1]) S. Smiles u. J. Stewart, Journ. Chem. Soc. **119**, 1792 (1921); Chem. Zentralbl. **1922**, I, 680.

in Wasser in der Kälte, in denen es in der Wärme ziemlich löslich ist.

Das Ammonsalz entsteht durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure unter Kühlung. Ausbeute aus 15 g = 16,5 g. Es fällt aus acetonischer Lösung mit Äther in Krystallen aus, die bei 130—132° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei höherem Erhitzen zum größten Teil wieder fest wird.

0,1330 g gaben 7,5 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_4NFS$:		Gefunden:
N	6,33	6,44 %

Das Ammonsalz ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem und ziemlich löslich in heißem Essigester. 4 Teile Wasser lösen bei Zimmertemperatur 1 Teil Ammonsalz. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwach bräunlichen, mit Kupfersulfat einen hellblauen und mit Bleiacetat und Silbernitrat einen weißen Niederschlag.

1-Benzoylchlorid-3-sulfofluorid

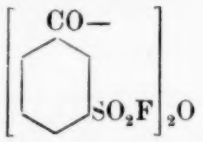
30 g 1-Benzoesäure-3-sulfofluorid und 150 g Thionylchlorid werden 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Das Fluorid löst sich sehr bald auf. Das Thionylchlorid wird im Wasservakuum abgetrieben und der Rückstand im Hochvakuum der Pfeifferschen Ölpumpe destilliert. Siedepunkt nach geringem Vorlauf konstant bei 108—110°. Farblose, schwach, aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute aus 60 g = 56 g = 85,5 % der Theorie.

Das Chlorid entsteht auch beim Vermischen von 20 g Benzoesäuresulfofluorid mit 25 g gepulvertem Phosphorpentachlorid, wobei lebhafte Reaktion unter Verflüssigung der Masse eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird, wie oben, aufgearbeitet. Das Produkt ist aber nicht völlig rein; es raucht schwach und siedet bei 106,5—109°. Für Umsetzungen ist es indessen ebenfalls zu verwenden.

0,2016 g gaben 0,1287 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_4O_3FClS$:		Gefunden:
Cl	15,96	15,79 %

Anhydrid des 1-Benzoesäure-3-sulfofluorids,



10 g 1-Benzoesäure-3-sulfofluorid, 20 g Essigsäureanhydrid und 30 g Xylol werden 9 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, Xylol und Essigsäureanhydrid dann im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand im Wärmevakuumexsiccator über Kali bis zur völligen Trockne belassen. Der Rückstand wird mit viel Äther zur Entfernung nicht umgesetzten Benzoesäuresulfofluorids digeriert (durch Verjagen des Äthers werden 6,4 g davon nicht ganz rein, Schmp. 146—150°, zurückgewonnen). Es bleibt 1 g (= 10% der Theorie, bezogen auf die angewandte Menge Säure, und 29% der Theorie unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials) des Anhydrids vom Schmp. 114—117°, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) auf 120—122° stieg.

3,366 mg gaben 5,345 mg CO_2 und 0,670 mg H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_7F_2S_2$:		Gefunden:
C	43,08	43,31%
H	2,05	2,23 „

Das Anhydrid ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Benzin und unlöslich in Äther und Wasser.

1-Benzamid-3-sulfofluorid

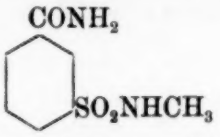
Eine ätherische Lösung von 10 g 1-Benzoylchlorid-3-sulfofluorid wurde, wie bei der 1,4-Verbindung angegeben, mit Ammoniak behandelt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt schoß aus Wasser in wundervollen Krystallspießen vom Schmp. 109 bis 110° an. Ausbeute 6 g = 65,7% der Theorie.

0,1446 g gaben 8,8 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_3NFS$:		Gefunden:
N	6,89	6,96%

Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in kaltem, ziemlich in heißem Wasser und schwer löslich in warmem Äther.

Methylamid der 1-Benzamid-3-sulfonsäure,



Zu einer Lösung von 5 g 1-Benzamid-3-sulfofluorid in 50 g Alkohol werden 10 g einer 33 prozent. alkoholischen Methylaminlösung gegeben. Erwärmung bis auf 37°. Nach einstündigem Stehen wird der Alkohol verdampft. Ein zurückbleibender, fast glasiger Rest wird bei Zugabe von Wasser krystallin. Ausbeute = 3 g = 30% der Theorie. Aus Wasser große, spießige Krystalle vom Schmp. 145—147°; vorher Sintern.

0,1424 g gaben 15,95 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_3N_2S$:		Gefunden:
N	13,07	12,91 %

Der Körper ist in Aceton ziemlich leicht, weniger in Alkohol, in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich. Äther und Benzol lösen nicht.

1-Benzoesäureäthylester-3-sulfofluorid

Darstellung analog der des 1-Benzoesäureäthylester-4-sulfofluorids. Der Alkoholverdampfrückstand wurde im Hochvakuum der Pfeifferschen Ölpumpe destilliert. Sdp. 126,5—128,5°. Ausbeute aus 20 g Fluorid 17,5 g = 77% der Theorie. Farb- und geruchlose Flüssigkeit.

0,3445 g gaben 0,5842 g CO_2 und 0,1213 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_4FS$:		Gefunden:
C	46,55	46,25 %
H	3,88	3,91 „

Methylamid der 1-Benzoesäureäthylester-3-sulfonsäure

Zu einer Lösung von 17,5 g obigen Esters in 85 ccm Alkohol wurden 20 g 33 prozent. alkoholische Methylaminlösung gegeben und die Temperatur durch Wasserkühlung auf unter 50° gehalten. Nach ½ Stunde wurde der Alkohol im Vakuum möglichst entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das ausfallende Öl wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verjagt und der Rück-

stand im Hochvakuum destilliert. Knapp die Hälfte ging bei 192—194° als hochviscose, farblose Flüssigkeit über.

0,1660 g gaben 7,85 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4NS$:		Gefunden:
N	5,76	5,42 %

Der braune Kolbenrückstand wurde nach dem Erkalten so zäh, daß er nicht mehr floß. Offenbar war in der Hitze eine Polymerisation eingetreten.

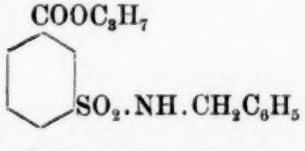
1-Benzoesäurepropylester-3-sulfofluorid

Aus 10 g m-Benzoylchloridsulfofluorid und 25 g n-Propylalkohol. Erwärmung wurde durch Kühlung mit Wasser gemäßigt. Aufarbeitung wie beim Äthylester. Sdp. 118—120° im Hochvakuum. Ausbeute 6 g. Geruchlose Flüssigkeit.

0,1677 g gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4FS$:		Gefunden:
C	48,78	48,62 %
H	4,48	4,35 „

Benzylamid der 1-Benzoesäurepropylester-3-sulfonsäure,



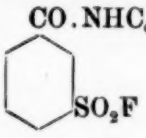
2 g des obigen Propylesters in 10 ccm Alkohol und 2 g Benzylamin wurden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Ein mit Wasser ausfallendes Öl wurde beim Reiben fest. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 60—70°) = 60—61°; vorher Sintern.

0,1691 g gaben 6,6 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_4NS$:		Gefunden:
N	4,16	4,49 %

Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Benzol und schwer in kaltem, ziemlich löslich in heißem Benzin.

Anilid des 1-Benzoesäure-3-sulfofluorids,



Zu 4,5 g Anilin in 15 ccm Äther werden allmählich unter Wasserkühlung 5 g 1-Benzoylchlorid-3-sulfofluorid in 15 ccm Äther gegeben. Der entstandene, dicke Brei wird mit viel Wasser kräftig geschüttelt, Unlösliches abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Aus Benzol feine Nädelchen vom Schmp. 157—158°.

0,2098 g gaben 9,05 ccm N bei 21° und 747 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3NFS$:		Gefunden:
N	5,02	4,92 %

In der Kälte leicht löslich in Aceton und Essigester, in der Wärme in Alkohol und ziemlich löslich in Benzol. Äther löst ziemlich schwer, Wasser und Benzin lösen nicht.

Nitrierung eines Gemisches von o- und p-Toluolsulfofluorid

Um das o-Toluolsulfofluorid als Nitrokörper aus seinem Gemisch mit der p-Verbindung zu isolieren, wurde zunächst durch systematisches Fraktionieren und Ausfrieren einer größeren Menge Rohprodukt ein an o-Verbindung sehr stark angereichertes Produkt gewonnen. Aus 1200 g wurden in fünf mit dem Birektifikator sehr sorgfältig vorgenommenen Destillationen, die im partiellen Vakuum bei etwa 100 mm durchgeführt wurden, und zwischen denen angereichertes p-Fluorid stets wieder bei −20° ausgefroren wurde, eine Fraktion vom Sdp. 150,2—152° (98 mm) in Menge von 309 g neben einem höher siedenden Rückstand (167 g) gewonnen. Die Fraktion gab nach der Amidierung folgende Analysenwerte:

2,4600 g verbrauchten 20,48 ccm n/2-H_2SO_4.
2,4610 g „ 20,13 ccm n/2-H_2SO_4.
Gefunden: o-Amid 72,40; 71,17 %.

Die Fraktion enthielt also im Mittel 71,78 % o-Toluolsulfofluorid.

Durch weiteres Fraktionieren des obigen Rückstandes bei höherem Vakuum wurden noch folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge
1.	bis 119°	27 mm	53,0 g
2.	119—114°	27—21 mm	85,0 g
3.	114—114,5°	21 mm	
Rückstand			56,5 g

Fraktion 2 und 3 wurden vereinigt und analysiert:

2,4982 g verbrauchten 24,00 ccm n/2-H_2SO_4.
2,4981 g „ 24,12 ccm n/2-H_2SO_4.
Gefunden: o-Amid 84,13; 84,56 %

Die Fraktionen enthielten also im Mittel 84,34 % o-Toluolsulfofluorid.

100 g der Fraktion mit 71 % o-Fluorid wurden mit 700 g Nitriersäure wie beim p-Toluolsulfofluorid nitriert und nach völliger Zugabe noch 20 Minuten bei 0° turbiniert. Nach dem Gießen auf Eis bildeten sich neben einem Öl Krystalle, die rasch abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. Ausbeute 84 g. Aus viel Petroläther (Sdp. 50—70°) fast rein weiße, derbe, prismatische Krystalle von 4-Nitrotoluol-2-sulfofluorid vom Schmp. 57—58°.

0,1963 g gaben 0,2760 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,1568 g „ 8,30 ccm N bei 11° und 762 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_4NFS$:		Gefunden:
C	38,35	38,34 %
H	2,76	3,00 „
N	6,39	6,38 „

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Benzol, in Alkohol in der Kälte wenig und in Petroläther sehr schwer; letzterer löst auch in der Wärme schwer.

5 g des Nitrosulfofluorids wurden, wie oben angegeben, in 75 ccm Schwefelkohlenstoff mit 5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt. Es resultierten 3,7 g bräunlicher Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 45—45,5° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit 4-Nitrotoluol-2-sulfochlorid (Kahlbaum), das für sich bei 46—47° schmolz, lag bei 45—46°.

0,1577 g gaben 0,0957 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_6O_4NClS$:		Gefunden:
Cl	15,08	15,01 %

Mit der vierfachen Menge Chlorsulfonsäure reagiert das Nitrofluorid bei 20stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur nicht.

4-Amidotoluol-2-sulfofluorid

10 g 4-Nitrotoluol-2-sulfofluorid, 16 g Zinnspäne und 60 ccm konzentrierte Salzsäure wurden wie beim 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid bei 36—40° zur Reaktion gebracht. Es resultierte ein mit etwas Öl durchsetzter, krystalliner Rückstand, der auf Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 3,9 g = 45% der Theorie. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 62°; vorher Sintern.

4,239 mg gaben 6,924 mg CO_2 und 1,676 mg H_2O.
0,1022 g „ 6,65 ccm N bei 11° und 763 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_2NFS$:		Gefunden:
C	44,44	44,55 %
H	4,25	4,42 „
N	7,41	7,79 „

Äther, Essigester und Benzol lösen sehr leicht, Wasser nicht. Benzin löst kalt sehr schwer, warm leicht.

4-Acetylamidotoluol-2-sulfofluorid

Die Darstellung geschah wie diejenige des 2-Acetylamidotoluol-4-sulfofluorids. Der Körper krystallisiert aus Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. 120—121°.

3,185 mg gaben 5,504 mg CO_2 und 1,259 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3NFS$:		Gefunden:
C	46,73	47,13 %
H	4,36	4,42 „

Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol. Benzol löst kalt schwer, heiß leicht. Heißes Wasser löst ziemlich leicht.

o-Toluolsulfofluorid

10 g 4-Amidotoluol-2-sulfofluorid werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser verrieben und mit 10prozentiger Nitritlösung diazotiert. Zur filtrierten Lösung 100 ccm Alkohol und 2 g Naturkupfer „C“. Gleiche Erscheinungen und gleiche Aufarbeitung wie bei der Reduktion des

2-Amidotoluol-4-sulfofluorids. Es hinterbleiben 6—7 g eines braungelben Öls.

Bei der Vakuumdestillation von 15,7 g dieses Öls gehen 10,2 g ohne Vorlauf konstant bei 99,8—100,8° (13 mm) über; dann steigt die Temperatur langsam. Bei 56,5 mm siedet das o-Toluolsulfofluorid bei 133,9° und bei 83 mm bei 146,2°. Beim Rektifizieren wird es völlig farblos. Es besitzt einen schwachen, angenehmen, etwas an die p-Verbindung erinnernden Geruch.

0,0938 g gaben 0,1648 g CO_2 und 0,0337 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_2FS$:		Gefunden:
C	48,24	47,92 %
H	4,02	4,02 „

Toluol-2,4-disulfofluorid

37 g p-Toluolsulfofluorid werden mit 150 g Fluorsulfonsäure 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Dann wird auf Eis gegossen und die feste Masse nach dem Trocknen auf Ton in Äther mit Tierkohle und Chlorcalcium behandelt. Der Ätherverdampfrückstand ist eine bräunliche Krystallmasse (26 g = 47,75 % der Theorie) vom Schmp. 86—87°. Aus Benzin (Sdp. 70—80°) krystallisiert sie in fast farblosen Blättchen vom Schmp. 87—88°.

0,0818 g gaben 0,0984 g CO_2 und 0,0363 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_4F_2S_2$:		Gefunden:
C	32,79	32,81 %
H	2,36	2,23 „

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Essigester und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Benzol, nicht leicht in kaltem Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff und schwer in Benzin. Die drei letzten lösen in der Wärme leicht. Mit Wasserdampf schwer, aber völlig unzersetzt flüchtig. Dabei geht sie als schneeweißer Körper über.

Unter denselben Bedingungen wurden 35 g einer 50prozentigen Mischung von o- und p-Toluolsulfofluorid sulfofluoriert. Dabei entstanden nur 10 g = 19,4 % der Theorie Toluol-2,4-disulfofluorid vom Schmp. 87—88°. Offenbar hat nur die p-Verbindung reagiert, während die o-Verbindung in wasserlösliche Sulfonsäure übergegangen ist.

Zu 3 g Disulfofluorid, gelöst in 15 ccm Nitrobenzol, wurden nach und nach 6 g gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben und die Mischung auf 55—60° (Bad) 2 Stunden erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Nitrobenzol möglichst vollständig im Hochvakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl schied nach längerem Stehen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 55—56° zeigten. Angegeben für Toluol-2,4-disulfochlorid 56°.

Mit der vierfachen Menge Chlorsulfonsäure reagiert das Disulfofluorid bei Zimmertemperatur bei 18stündiger Einwirkung nicht. Bei 10stündigem Erhitzen auf 100° wurde nach der üblichen Aufarbeitung ein nicht ganz reines Disulfochlorid vom Schmp. 49—51° erhalten.

1,4-Dimethylbenzol-2-sulfofluorid

Zu 240 g Fluorsulfonsäure werden in 4 Stunden bei 25° 60 g p-Xylol unter Rühren gegeben, 16 Stunden weiter gerührt, auf Eis gegossen, vom schmutzigbraunen Niederschlag abfiltriert, dieser mit Wasser gewaschen und durch Dampfdestillation gereinigt. Das übergehende Öl erstarrt zu einer weißen Krystallmasse. Ausbeute 90 g = 85% der Theorie. Bei 124—125° (21 mm) geht der Körper restlos über. Er erstarrt dann zu säulenförmigen, großen Krystallen von eigentümlichem, starkem, erfrischendem Geruch. Schmp. 24,5°.

23,095 mg gaben 43,665 mg CO_2 und 10,505 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_9O_2FS$:		Gefunden:
C	51,06	51,58%
H	4,79	5,01 „

Das Fluorid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Reaktion mit Chlorsulfonsäure: Eine Lösung von 15 g Fluorid in 60 g Chlorsulfonsäure wurde nach $1^1/_2$ tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wie oben aufgearbeitet. Das entstandene Öl gab bei der Destillation im Hochvakuum 2,7 g von 104,5—112,5° und 4,7 g von 112,5—114,5° Siedendes sowie einen im Kolben verbleibenden Rest von 5,6 g. Die zweite Fraktion erstarrte in Kältemischung völlig und die erste beim Impfen mit der zweiten zum größten Teile zu einem Körper, der nach dem Abpressen auf Ton sich durch seinen Chlorgehalt

und seinen Schmelzpunkt von 25,5° als p-Xylolsulfochlorid (angegeben 24°) erwies. Durch Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung ließ sich daraus ein Körper vom Schmp. 147° des p-Xylolsulfamids gewinnen.

Der dunkle Kolbenrückstand erstarrte im Laufe von Tagen zu einer etwas schmierigen Masse, die in Äther mit Tierkohle gereinigt und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Sie zeigte dann den Schmp. 70—75°. Angegeben für p-Xyloldisulfochlorid 74—75°.

6-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfofluorid

20 g 1,4-Dimethylbenzol-2-sulfofluorid werden in einer Stunde zu 140 g Nitriersäure bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur unter Rühren gegeben. Nach weiterem zweistündigem Rühren wird wie beim Nitrotoluolsulfofluorid aufgearbeitet. Der Ätherrückstand erstarrt größtenteils zu warzenförmigen Krystallen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Weißer Körper vom Schmp. 74—74,5°. Ausbeute 19 g = 76% der Theorie.

6,725 mg gaben 0,382 ccm N bei 23° und 715 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_4NFS$:		Gefunden:
N	6,01	6,14%

Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol und Ligroin, besonders in der Wärme.

Durch einstündiges Erhitzen von 3 g des Körpers mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 3 g Aluminiumchlorid wurde nach der üblichen Aufarbeitung 6-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfochlorid erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther mit Tierkohle den angegebenen Schmp. 61° zeigte.

22,595 mg gaben 12,885 mg AgCl.

Berechnet für $C_8H_8O_4NClS$:		Gefunden:
Cl	14,21	14,11%

1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid

100 g m-Xylol wurden in 5 Stunden bei 5° zu 400 g Fluorsulfonsäure gegeben, dann wurde noch 15 Stunden gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (152 g) mit Wasserdampf überdestilliert, in ätherischer Lösung ge-

trocknet und nach dem Verjagen des Äthers destilliert. Dabei ging fast alles bei 148—151°, bei weitem die Hauptmenge bei 149—150° (14 mm) über. Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei 239—240° ohne merkliche Zersetzung.

0,2481 g gaben 0,4623 g CO_2 und 0,1067 g H_2O.
0,1568 g „ 0,1937 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_9O_2FS$:		Gefunden:
C	51,06	50,83 %
H	4,79	4,78 „
S	17,02	16,93 „

Überführung in das Chlorid: In üblicher Weise aus 5 g Fluorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 4 g Aluminiumchlorid bei 50° in einer Stunde. Das Rohprodukt wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 160—161° (15 mm). Es erstarrte nach längerem Stehen zu Krystallen vom Schmp. 34°. Angegeben für 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfochlorid ebenso.

Überführung in das Amid: Durch zweistündiges Schütteln des Chlorids mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak oder durch mehrtägiges Behandeln des Fluorids mit flüssigem Ammoniak. Ausbeute 94% der Theorie. Schmp. 137°. Angegeben für 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfamid 137° und 138—139°.

0,1424 g gaben 9,25 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2NS$:		Gefunden:
N	7,57	7,64 %

6-Nitro-1,3-dimethylbenzol-4-sulfofluorid

15 g 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid werden allmählich zu 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 g rauchender Salpetersäure bei etwa 60° (zeitweilige Kühlung) gegeben und dann noch eine Stunde auf 60° erwärmt. Aufarbeitung wie beim Nitrobenzolsulfofluorid. Krystalle, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 15 g = 80,6% der Theorie. Schmp. 109—110°.

0,0865 g gaben 4,3 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_4NFS$:		Gefunden:
N	6,01	5,88 %

Der Körper ist in Äther, Chloroform und Benzol schon in der Kälte, in Alkohol bei schwachem Erwärmen löslich.

Viertägige Behandlung mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur ergab ein Amid, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 187° zeigte. Angegeben für 6-Nitro-1,3-dimethylbenzol-4-sulfamid ebenso.

6-Amido-1,3-dimethylbenzol-4-sulfofluorid

5 g des Nitrofluorids werden mit 8 g granuliertem Zinn und 40 ccm konzentrierter Salzsäure bei 60° wie bei der Darstellung des Amidobenzolsulfofluorids reduziert und weiterverarbeitet. Das Amin wird durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Schmp. 55—56°.

0,1647 g gaben 9,5 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2NFS$:		Gefunden:
N	6,90	6,79 %

Das Chlorhydrat wird durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Aminlösung gewonnen. Aus wenig salzsäurehaltigem Wasser feine Nadeln vom Zersetzungsp. 191—196°. In Wasser tritt Hydrolyse zum freien Amin ein.

0,1082 g gaben 0,0666 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2NFClS$:		Gefunden:
Cl	14,82	15,23 %

1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid

20 g 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid werden in einer Stunde zu 80 g Fluorsulfonsäure bei 100° gegeben und noch 4 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Aufarbeitung wie früher. Es werden 25 g großer, gelber, von Öl durchsetzter Krystalle erhalten. Mit Wasserdampf wird noch vorhandenes Monosulfofluorid abgeblasen, bis sich im Kühler geringe Krystallmengen des mit Wasserdampf sehr schwer flüchtigen Disulfofluorids zeigen. Die im Kolben verbleibenden Krystalle werden in Äther aufgenommen und dieser verjagt; der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an Disulfofluorid 20 g = 69,6 % der Theorie. Schmp. 116—117°.

0,1024 g gaben 0,1760 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_8O_4F_2S_2$:		Gefunden:
S	23,70	23,56 %

In der Kälte sehr leicht löslich in Benzol und Homologen, sowie in Nitrobenzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Ligroin

löst kalt schwer, warm leicht, Alkohol auch in der Wärme schwer.

Überführung in das Dichlorid: Angewandt 5 g Difluorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 3 g Aluminiumchlorid. 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie üblich. Ausbeute 4 g. Schmp. 129°. Angegeben für 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfochlorid ebenso.

Amidierung: Durch mehrtägiges Behandeln des Disulfofluorids mit flüssigem Ammoniak. Aus heißem Wasser seidenglänzende Nadeln des 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfamids vom angegebenen Schmp. 249°.

Mesitylensulfofluorid

Angewandt 40 g Mesitylen und 220 g Fluorsulfonsäure. Bei 22—25° in $1^1/_2$ Stunden eingetropft und 3 Stunden weitergerührt. Eis gab ein festes Produkt, das durch Wasserdampfdestillation und Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 30—50°) gereinigt wurde. Ausbeute 50 g. Schmp. 73—73,5°.

4,363 mg gaben 8,570 mg CO_2 und 2,190 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2FS$:		Gefunden:
C	53,47	53,57 %
H	5,45	5,62 „

Sdp. 125° bei 12 mm. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, nur in Alkohol schwer.

Nitromesitylensulfofluorid

3 g Sulfofluorid zu 20 g Nitriersäure bei 20—25° in 30 Minuten gegeben; nach 20 Minuten öligen Nitrokörper von der Säure getrennt. Nach dem Erstarren des Öls wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 58—59°.

0,1136 g gaben 5,8 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4NFS$:		Gefunden:
N	5,67	5,84 %

Mesitylendisulfochlorid

10 g Mesitylensulfofluorid langsam bei 20° zu 40 g Chlorsulfonsäure. Nach zweitägigem Stehen hatten sich aus der dunklen Lösung prismatische, kleine Säulen abgeschieden, die auf einer Glasfritte abgesaugt wurden (6 g). Die Mutterlauge

gab mit gekühlter konzentrierter Salzsäure eine graue Masse, die auf Ton getrocknet wurde (8 g). Nach dem Umkrystallisieren beider aus Benzin (Sdp. 80—90°) schmolz das Mesitylendisulfochlorid bei 121,5—122,5°. Ausbeute 8,8 g.

0,1492 g gaben 0,1343 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4Cl_2S_2$:		Gefunden:
Cl	22,40	22,27 %

In der Kälte löslich in Chloroform und schwer in Äther, in der Wärme in Alkohol, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Mesitylendisulfamid

2 g Disulfochlorid in etwa 200 ccm Äther gelöst, bis zur Sättigung Ammoniak eingeleitet und über Nacht stehen gelassen. Niederschlag abgesaugt und aus Wasser mit etwas Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,6 g. Schmp. 240—241°.

0,1058 g gaben 9,45 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	10,07	10,24 %

Pseudocumolsulfofluorid

Angewandt 60 g Pseudocumol und 300 g Fluorsulfonsäure. Verarbeitung wie beim Mesitylen. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde erst durch Wasserdampfdestillation, dann durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 123—126° bei 12 mm bzw. 137—139° bei 20 mm. Ausbeute 37 g.

0,1628 g gaben 0,3194 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2FS$:		Gefunden:
C	53,47	53,51 %
H	5,43	5,45 „

Das daraus mit flüssigem Ammoniak erhaltene Amid schmolz roh bei 155—165°, nach dem Umkrystallisieren bei 178—179,5°. Demnach besteht das Öl mindestens zur Hauptsache aus Pseudocumol-5-sulfofluorid; das 6-Isomere, dessen Amid bei 178—179° bzw. 179—180° schmilzt, kommt aus Analogiegründen nicht in Betracht, da die entsprechende Sulfonsäure nicht aus Pseudocumol direkt durch Sulfonieren erhalten werden kann.

Nitropseudocumolsulfofluorid

12 g Pseudocumolsulfofluorid in 20 Minuten bei 0—2° zu 84 g Nitriersäure und noch 2 Stunden bei nicht über 4° turbiniert. Öl abgetrennt, mit Wasser gewaschen, in Äther getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp. 163—166° (14 mm). Ausbeute 7,5 g.

0,1476 g gaben 7,1 ccm N bei 13° und 742 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4NFS$:		Gefunden:
N	5,61	5,67 %

Trennung von Mesitylen und Pseudocumol

Angewandt ein Gemisch von 11 g Mesitylen und 54 g Pseudocumol und 260 g Fluorsulfonsäure. Arbeitsweise wie bei reinem Mesitylen. Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte und in Äther getrocknete Reaktionsprodukt gab beim Abkühlen auf −30 bis −40° 13 g Mesitylensulfofluorid. Unter Berücksichtigung der bei reinem Mesitylen erhaltenen Ausbeute ist das fast die gesamte umgesetzte Menge.

1,3-Dimethyl-5-tertiärbutylbenzol-?-sulfofluorid

Angewandt 42 g 1,3-Dimethyl-5-tertiärbutylbenzol und 105 g Fluorsulfonsäure. Verarbeitung wie beim p-Xylol bei 18—22°. Nach dem Gießen auf Eis scheidet sich eine zähe, dunkle Masse ab, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Aus Petroläther (Sdp. 50—70°) mit Tierkohle schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 115—116°. Fast geruchlos, mit Wasserdampf flüchtig.

0,1255 g gaben 0,2713 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2FS$:		Gefunden:
C	59,01	58,96 %
H	6,97	7,13 „

Äther, Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff lösen in der Kälte leicht, Benzol ziemlich leicht. Alkohol und Petroläther lösen kalt schwer, heiß leicht.

?-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiärbutylbenzol-?-sulfofluorid

3 g Dimethyltertiärbutylbenzolsulfofluorid werden mit 80 ccm Nitriersäure unter Rückfluß $1^1/_2$ Stunden auf 100—110° (Bad)

erhitzt. Eiswasser scheidet einen gelblichweißen Körper ab (3,75 g), der aus Alkohol nach zweimaligem Umkrystallisieren in fast weißen, borsäureartigen Blättchen vom Schmp. 127 bis 128° herauskommt. Der Körper riecht in großer Verdünnung wie das Trinitrotertiärbutyltoluol (künstlicher Moschus).

3,571 mg gaben 0,2617 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_6N_2FS$:		Gefunden:
N	8,39	8,41 %

Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther, Benzol und Essigester.

?-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiärbutylbenzol-?-sulfochlorid

1 g des Fluorids wird, wie früher angegeben, mit 15 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 g Aluminiumchlorid behandelt. Das gelbliche und etwas schmierige Rohprodukt wird in der Wärme mit ziemlich viel Petroläther (Sdp. 30—50°) digeriert, von ziemlich viel Ungelöstem wird abfiltriert und das Filtrat bei Zimmertemperatur stark eingeengt. Es fallen 0,3 g des weißen, mikrokrystallinen Chlorids aus. Schmp. 139,5—140,5°. Der Körper riecht schwach, aber durchaus sulfochloridartig.

0,0937 g gaben 0,0382 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_6N_2ClS$:		Gefunden:
Cl	10,13	10,09 %

Benzol löst sehr leicht, Äther und Aceton ziemlich, Alkohol kalt schwer, warm ziemlich; beim Erkalten fällt das Chlorid in schönen Nädelchen aus.

α-Naphthalinsulfofluorid

Eine Lösung von 250 g Naphthalin in 600 g Schwefelkohlenstoff wird bei 20—23° tropfenweise unter Rühren zu 400 g Fluorsulfonsäure gegeben. Dann wird so lange weitergerührt, daß die Dauer der ganzen Reaktion 14 Stunden beträgt. Gießen auf Eis, ausäthern, Lösung mit Sodalösung waschen und mit Chlorcalcium und Tierkohle behandeln. Nach dem Verdampfen bleiben 65 g einer grauen, blättrigen Masse, die auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert wird. Schmp. 56°.

0,0978 g gaben 0,2047 g CO_2 und 0,0293 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2FS$:		Gefunden:
C	57,14	57,08 %
H	3,36	3,35 „

Löslich in heißem Alkohol, Ligroin und Toluol, schwer in Benzol.

Das gleiche Fluorid entsteht, wenn 10 g α-naphthalinsulfonsaures Natrium in kleinen Anteilen unter Rühren in 40 g Fluorsulfonsäure eingetragen werden. Dabei tritt Erwärmung auf 50—60° ein. Nach einstündigem Stehen wird auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und umkrystallisiert. Schmp. 56°; Mischschmelzpunkt mit dem obigen ebenso.

Amidierung: 5 g des Fluorids wurden in üblicher Weise mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur amidiert. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus viel ammoniakhaltigem Wasser hellbraune, fischschwanzartige Kryställchen vom Schmp. 150°. Angegeben für α-Naphthalinsulfamid ebenso.

0,1526 g gaben 9,05 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2NS$:		Gefunden:
N	6,76	6,83 %

β-Naphthalinsulfofluorid

Aus β-naphthalinsulfonsaurem Natrium wie bei der α-Verbindung. Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 60—70°). Ausbeute aus 25 g = 8,5 g. Schmp. 87—88°.

0,1244 g gaben 0,2599 g CO_2 und 0,0369 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2FS$:		Gefunden:
C	57,14	56,98 %
H	3,36	3,30 „

In kaltem Aceton und Essigester leicht, in Äther und Benzol ziemlich leicht löslich. In Alkohol und Benzin kalt schwer, heiß leicht bzw. ziemlich löslich.

Naphthalindisulfofluorid

25 g fein gepulvertes Naphthalin werden bei 70—80° zu 100 g Fluorsulfonsäure in 6 Anteilen gegeben, dann wird noch 6 Stunden bei der gleichen Temperatur turbiniert. Eine sich

beim Gießen auf Eis absetzende, braune, schmierige Masse wird für sich getrocknet, die wäßrige Lösung ausgeäthert und der Verdampfrückstand der getrockneten Lösung mit der festen Masse vereinigt. 165 g bei verschiedenen Versuchen erhaltenes Rohprodukt wurden im Soxhlet zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther und schließlich mit Toluol extrahiert.

Der Alkoholauszug gab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine schwarzbraune, schmierige Masse, der Ligroin vom Sdp. 100—130° bei nochmaligem Extrahieren einen Körper vom Schmp. 115—117° entzog. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle stieg der Schmelzpunkt des nun weißen Körpers auf 125°. Der Analyse nach ist der Körper ein Naphthalindisulfofluorid.

0,1015 g gaben 0,1530 g CO_2 und 0,0197 g H_2O.
0,2893 g „ 0,4615 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4F_2S_2$:		Gefunden:
C	41,10	41,11 %
H	2,06	2,17 „
S	21,92	21,91 „

Der Körper ist löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Petroläther und Aceton, schwer in Tetralin, Benzol und Toluol.

Überführung in das Disulfochlorid: 2 g Fluorid in 20 g Nitrobenzol mit 10 g Aluminiumchlorid 2 Stunden bei 40° behandelt. Weiterverarbeitung wie beim Toluoldisulfofluorid. Die resultierende, braune, zähe Masse wurde in Benzol mit Tierkohle gekocht. Beim langsamen Verdunsten fielen gelbe Krystalle vom Schmp. 102° aus, der bei nochmaligem Umkrystallisieren auf 118° stieg. Ein solches Naphthalindisulfochlorid ist bisher nicht bekannt.

0,1053 g gaben 0,0919 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2$:		Gefunden:
Cl	21,81	21,59 %

Die Amidierung des Difluorids mit flüssigem Ammoniak und des Dichlorids mit gasförmigem in Äther führte zu uneinheitlichen Substanzen, die durch Krystallisieren nicht völlig getrennt werden konnten. Die Produkte enthielten zum Teil mehr Stickstoff, als für ein Naphthalindisulfamid gefordert wird.

Als 10 g α-Naphthalinsulfochlorid mit 40 g Fluorsulfonsäure 24 Stunden stehen gelassen wurden, entstand, gleichgültig ob die Reaktion bei Zimmertemperatur oder bei 100° durchgeführt wurde, stets das gleiche Produkt;

steigende Temperatur verminderte nur die Ausbeute. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 120—130°) begann es bei 100—120° zu schmelzen, schmolz zum größten Teil bei 165° und wurde bei 190° klar. Es lag also ein Gemisch, und zwar, wie die Analyse zeigt, ein solches von Naphthalindisulfofluoriden vor.

0,2015 g gaben 0,3049 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4F_2S_2$:		Gefunden:
C	41,10	41,27 %
H	2,06	2,29 „

Eine Trennung des Gemisches wurde nicht durchgeführt.

Der Äther- und der Toluolauszug hinterließen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels den gleichen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Toluol mit Tierkohle bei 202° schmolz. Der Körper ist Naphthalin-1,5-disulfofluorid.

0,1395 g gaben 0,2117 g CO_2 und 0,0285 g H_2O.
0,3028 g „ 0,4833 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4F_2S_2$:		Gefunden:
C	41,10	41,39 %
H	2,06	2,27 „
S	21,92	21,88 „

Durch Sublimation im Hochvakuum erhält man es in rein weißer Form vom Schmp. 203°. Es löst sich leicht in Äther und Tetrachlorkohlenstoff sowie in warmem Benzol, Alkohol und Tetralin, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die Amidierung mit flüssigem Ammoniak ergab das noch unbekannte Naphthalin-1,5-disulfamid. Der Körper ist in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, nur in sehr viel ammoniakhaltigem Wasser löst er sich, wohl als Ammonsalz, beim Kochen; beim Erkalten fällt ein geringer Teil, die Hauptmenge erst bei schwachem Ansäuern mit Salzsäure in mikrokrystalliner Form wieder aus. Er ist bei 340° noch nicht geschmolzen.

0,1211 g gaben 10,22 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	9,79	9,68 %

Die Überführung in das Disulfochlorid geschah wie bei dem isomeren Disulfofluorid. Nach dem Umkrystallisieren aus

Benzol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 183°, wie für Naphthalin-1,5-disulfochlorid angegeben.[1])

0,1834 g gaben 0,2483 g CO_2 und 0,0308 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2$:		Gefunden:
C	36,92	36,93 %
H	1,83	1,87 „

Das 1,5-Disulfofluorid löst sich in der 16fachen Menge Chlorsulfonsäure erst bei kurzem Erwärmen auf 50—60°. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur war es noch unverändert. Als es mit der vierfachen Menge Chlorsulfonsäure 24 Stunden auf 100° (Bad) erhitzt wurde, entstand beim Gießen auf Eis ein erst nach längerem Schütteln sich in filtrierbarer Form zusammenballender Körper, der nach Abtrennung eines in Äther unlöslichen und nicht weiter untersuchten Teiles nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzin sich durch den bei 142—143° liegenden Schmelzpunkt[2]) und durch die Analyse als Naphthalin-1,3,5-trisulfochlorid erwies.

7,702 mg gaben 7,625 mg AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3$:		Gefunden:
Cl	25,15	24,48 %

Verhalten der Naphthalinsulfofluoride gegen Wasser und Säure

α-Naphthalinsulfofluorid. Gegen Wasser: 1 g wurde mit 50 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht, wobei sich zeigte, daß der Körper mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Nach 10 Stunden beginnt ein zugesetzter Tropfen Methylorange sich leicht rosa zu färben.

Gegen Säure: 1 g wurde mit 50 ccm n/2-H_2SO_4 gekocht.

Zu Beginn:	2,00 ccm	verbrauchten	1,70 ccm n/2-NaOH
Nach 2 Stunden:	2,00 ccm	„	1,95 ccm n/2-NaOH
„ 16 „ :	2,00 ccm	„	1,95 ccm n/2-NaOH

Das Monosulfofluorid ist also gegen kochendes Wasser völlig, gegen n/2-H_2SO_4 sehr beständig.

Naphthalin-1,5-disulfofluorid. Gegen Wasser: Prüfung wie oben. Nach 2 Tagen war keinerlei Rotfärbung von zugesetztem Methylorange zu bemerken. Das Produkt schmolz noch bei 202°.

---

[1]) Armstrong, Ber. 15, 201 (1882); Erdmann, Ann. Chem. 361, 170 (1908).

[2]) Gattermann, Ber. 32, 1159 (1899).

Gegen Säure: 1 g wurde mit 50 ccm n/2-H_2SO_4 gekocht.

Zu Beginn:	2,00 ccm	verbrauchten	2,00 ccm n/2-NaOH
Nach 2 Stunden:	2,00 ccm	„	2,05 ccm n/2-NaOH
„ 36 „ :	2,00 ccm	„	2,05 ccm n/2-NaOH

Das Disulfofluorid ist also selbst gegen n/2-H_2SO_4 äußerst beständig.

Naphthalin-1-sulfofluorid-5-sulfochlorid

8 g α-Naphthalinsulfofluorid werden allmählich in 32 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Dabei tritt Chlorwasserstoffentwicklung ein. Bis zum nächsten Tage scheiden sich Krystalle aus, deren Menge sich bei längerem Stehen vermehrt. Man saugt sie auf einer Glasfritte scharf ab, preßt sie gut auf Ton und reinigt durch Umkrystallisieren aus Aceton. Derbe, glänzende, gut ausgebildete Tetraeder vom Schmp. 174°.

0,2020 g gaben 0,2887 g CO_2 und 0,0331 g H_2O.
0,1462 g „ 0,0687 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4FClS_2$:		Gefunden:
C	39,02	38,98 %
H	1,95	1,82 „
Cl	11,54	11,62 „

Substanz ist fluorhaltig. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Aceton und Benzol, nicht leicht löslich in Äther und praktisch unlöslich in Wasser und Alkohol.

Beim mehrtägigen Behandeln bei Zimmertemperatur mit flüssigem Ammoniak entsteht ein Körper, der wie das Naphthalin-1,5-disulfamid bei 340° noch nicht geschmolzen ist und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

0,1611 g gaben 14,2 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	9,79	10,07 %

Naphthalin-1-sulfofluorid-5-sulfamid

1 g Naphthalinsulfofluoridsulfochlorid wird in 110 ccm Äther gelöst und die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Das abfiltrierte, mit Wasser digerierte und getrocknete Produkt wird durch Ausfällen mit Wasser aus Aceton gereinigt. Kleine Blättchen vom Schmp. 252—253°.

0,2216 g gaben 9,7 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4NFS_2$:		Gefunden:
N	4,84	5,08 %

Der Körper ist in Wasser, Benzin und Benzol auch in der Hitze nicht löslich. Eisessig löst heiß ziemlich, Aceton kalt ziemlich, heiß etwas besser.

Naphthalin-2-sulfofluorid-6-sulfochlorid

1 Teil β-Naphthalinsulfofluorid wird allmählich unter Kühlung zu 2,4 Teilen Chlorsulfonsäure gegeben. Chlorwasserstoffentwicklung. Nach 2 Tagen werden die ausgeschiedenen Krystalle (1 g aus 2,2 g) auf einer Glasfritte abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert. Schmp. 114—116°, vorher Sintern.

0,1053 g gaben 0,1489 g CO_2 und 0,0208 g H_2O.
0,0965 g „ 0,0452 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4ClFS_2$:		Gefunden:
C	39,02	38,56 %
H	1,95	2,20 „
Cl	11,54	11,59 „

Ziemlich löslich in kaltem Äther, in Alkohol und Benzin kalt schwer, heiß leicht bzw. ziemlich leicht löslich.

Naphthalin-2-sulfofluorid-6-sulfamid

Darstellung aus obigem Sulfofluoridsulfochlorid wie beim isomeren 1,5-Körper. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Schmp. 208°, vorher Sintern.

0,1536 g gaben 6,5 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4NFS_2$:		Gefunden:
N	4,84	4,91 %

Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Benzol, leicht in heißem Alkohol.

Durch zweitägiges Behandeln mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur bildet es ein Naphthalindisulfamid, das nach zweimaligem Umkrystallisieren durch Lösen in heißem ammoniakhaltigem Wasser und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure bei 303—305° im Thiele-Kupferblock schmilzt.[1])

0,1188 g gaben 10,3 ccm N bei 14° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	9,79	10,01 %

[1]) Ebert u. Merz, Ber. **9**, 592 (1876), geben an, daß Naphthalin-2,6-disulfamid bei 305° noch nicht geschmolzen ist.

Tetralin und Fluorsulfonsäure

180 g Tetralin werden bei 15—20° in 10 Stunden zu 730 g Fluorsulfonsäure gegeben; dann wird noch 2 Stunden gerührt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Die mit Eis entstehende feste Masse wird rasch abfiltriert bzw. dekantiert, in Äther aufgenommen, mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Tierkohle und Chlorcalcium behandelt. Ein resultierender brauner Ätherverdampfrückstand (180 g) scheidet beim Abkühlen 53 g fester, bräunlicher Substanz aus. Sie wird in Äther nochmals mit Tierkohle behandelt und aus Alkohol umkrystallisiert. 30 g rein weißer Krystalle. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 6 g des 1-Tetralinsulfofluorids durch Einengen gewinnen. Gesamtausbeute 12,6% der Theorie. Schmp. 75—77°.

0,1525 g gaben 0,3124 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2FS$:		Gefunden:
C	56,07	55,87%
H	5,19	4,99%

Sehr leicht löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Äther, ziemlich leicht in Benzin und wenig in kaltem Alkohol. Mit Wasserdampf ohne Zersetzung flüchtig. Riecht sehr angenehm fruchtartig, etwas an Citronat erinnernd.

Überführung in das Chlorid: Angewandt 4 g Fluorid, 15 ccm Schwefelkohlenstoff und 4 g Aluminiumchlorid. Nach allmählicher Zugabe 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung 3,6 g bei 70—71° schmelzendes 1-Tetralinsulfochlorid.[1])

0,1580 g gaben 0,0999 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2ClS$:		Gefunden:
Cl	15,40	15,64%

Der nicht krystallisierende Anteil der Tetralinsulfofluoriddarstellung wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei zum Übertreiben von 75 g 20 Liter Wasser nötig waren. Nach dem Behandeln der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Tierkohle und Verjagen des Äthers hellgelbe Flüssigkeit, die der Analyse nach ebenfalls Tetralinsulfofluorid oder ein Gemisch mehrerer Isomeren ist.

---

[1]) Angegeben 70—72°. Schroeter, Ann. Chem. 426, 114 (1922).

0,2131 g gaben 0,4355 g CO_2 und 0,1004 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2FS$:		Gefunden:
C	56,07	55,74 %
H	5,19	5,24 „

Durch fraktionierte Destillation (Sdp. 124—132° im Hochvakuum) ließ sich zwar etwas 1-Tetralinsulfofluorid darin nachweisen, aber keine andere einheitliche Substanz gewinnen.

?-Nitro-1-tetralinsulfofluorid

10 g Tetralinsulfofluorid werden in 15 Minuten zu 70 g Nitriersäure bei 17—18° gegeben, noch 5 Minuten gerührt, auf Eis gegossen und das abgeschiedene Produkt gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 11,5 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol fast weiße, derbe Nadeln. Schmp. 108—109°.

0,1287 g gaben 0,2191 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
0,1179 g „ 5,6 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4NFS$:		Gefunden:
C	46,33	46,43 %
H	3,86	4,04 „
N	5,41	5,44 „

Leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Essigester, schwer in kaltem Alkohol und Benzin, in denen es in der Wärme leicht bzw. ziemlich leicht löslich ist.

Reaktion mit Aluminiumchlorid: 2 g Nitrosulfofluorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, in dem es sich nicht völlig löst, 20 Minuten mit 2 g Aluminiumchlorid gekocht, ergaben nach der üblichen Aufarbeitung 1,5 g eines Körpers vom Schmp. 86 bis 88°, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 87—88° stieg. Substanz war fluor- und chlorhaltig und erwies sich als Additionsverbindung von Nitrotetralinsulfofluorid an Nitrotetralinsulfochlorid im molekularen Verhältnis 1 : 1.

0,1472 g gaben 0,2432 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.
0,1309 g „ 0,0368 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_8N_2FClS_2$:		Gefunden:
C	44,90	45,06 %
H	3,74	4,06 „
Cl	6,65	6,95 „

Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Essigester, schwer in kaltem, und leicht in heißem Alkohol und Benzin.

Auch bei halbstündigem Kochen mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid entsteht nicht das erwartete Nitrotetralinsulfochlorid, sondern die Doppelverbindung.

Methylamid der ?-Nitrotetralin-1-sulfonsäure

Zu einer Lösung von 2 g Nitrotetralinsulfofluorid in 16 ccm Aceton wurden 10 g 33 prozent. Methylaminlösung gegeben. Erwärmung wurde durch Wasserkühlung unter 50° gehalten. Nach einer Stunde in Wasser gegossen. Bräunliche Trübung, aus der sich langsam verfilzte Krystalle abschieden. Auf Ton trocknen und aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisieren. Ausbeute gering. Schmp. 169—171°.

2,377 mg gaben 0,2215 ccm N bei 24° und 744,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4N_2S$:		Gefunden:
N	10,37	10,48 %

Nitrierung des flüssigen Tetralinsulfofluorids

Die Nitrierung wurde unter denselben Bedingungen wie beim 1-Tetralinsulfofluorid vorgenommen in der Hoffnung, das Nitroderivat des isomeren Tetralinsulfofluorids ebenso zu erhalten, wie das beim Gemisch von o- und p-Toluolsulfofluorid gelungen war, um dann durch Reduktion, Diazotierung und nochmalige Reduktion zum reinen isomeren Tetralinsulfofluorid zu kommen. Indessen ließ sich aus dem dabei entstandenen gelbroten, stark viscosen Öl nach wochenlangem Stehen lediglich in sehr geringer Menge Nitro-1-tetralinsulfofluorid isolieren. Alle Bemühungen, den isomeren Nitrokörper in fester Form zu fassen, schlugen fehl.

?-Amidotetralin-1-sulfofluorid

10 g Nitrotetralin-1-sulfofluorid werden mit 25 g geraspeltem Zinn und 100 g konzentrierter Salzsäure $^1/_2$ Stunde auf 60—65° erwärmt. Der nach dem Abkühlen mit Eis entstehende Niederschlag der Zinnchloriddoppelverbindung wird, wie früher angegeben, alkalisch gemacht. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorhydrat des Amidotetralin-1-sulfofluorids als weißer Körper gefällt. Ausbeute 7,5 g = 84,8 % der Theorie. Zersetzt sich bei 226—227° unter Gasentwicklung.

0,2689 g verbrauchten 9,66 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2NFS.HCl$:		Gefunden:
HCl	13,85	13,07 %

Das Chlorhydrat hydrolysiert sich beim Schütteln mit Wasser zur freien Base, die aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in langen, glasglänzenden Nadeln krystallisiert. Schmp. 83—84°, vorher Sintern.

0,1323 g gaben 7,1 ccm N bei 14° und 749 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2NFS$:		Gefunden:
N	6,11	6,29 %

Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und schwer in Petroläther. In Wasser nur in Spuren löslich.

?-Cyan-1-tetralinsulfofluorid

1 g Aminotetralin-1-sulfofluorid wurde in 2,5 g konzentrierter Salzsäure und 3,5 g Wasser mit 10 prozent. Nitritlösung diazotiert. Die Lösung wurde nach und nach zu einer solchen aus 2,5 g Kupfersulfat in 10 g Wasser und 2,8 g Cyankalium in 5 ccm Wasser gegeben, 10 Minuten auf 60—65° erwärmt, abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Die ausfallende braungelbe Masse war schmierig; sie wurde mit Äther digeriert, von Unlöslichem filtriert, das Filtrat mit Natriumsulfat und Tierkohle behandelt und der Äther verjagt. Der Rückstand gab bei der Wasserdampfdestillation langsam Öltröpfchen, die krystallin erstarrten. Wurde während der Destillation die Kühlung aufgehoben, so daß der Dampf entweichen konnte, so war ein an Moschus erinnernder Geruch zu bemerken. Das Destillat gab nach dem Ausäthern und Trocknen einen gelben Verdampfrückstand (0,15 g), der aus Petroläther in Nädelchen anschoß, die bei 110° sinterten und bei 113—116° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die erst bei 120° klar wurde.

2,555 mg gaben 0,1125 ccm N bei 18,5° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2NFS$:		Gefunden:
N	5,85	5,58 %

p-Phenolsulfofluorid

25 g Phenol, gelöst in 30—40 g Schwefelkohlenstoff, werden unter Rühren zu 100 g reiner Fluorsulfonsäure bei Zimmertemperatur in $6^1/_2$ Stunden gegeben. Nach der Zersetzung mit Eis wird ausgeäthert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet

und der Äther verjagt. Es bleiben 27 g eines gelbbraunen Öls, aus dem allmählich der größte Teil auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Benzol mit Tierkohle oder, weniger verlustreich, durch Behandeln einer ätherischen Lösung mit Tierkohle bis zur völligen Farblosigkeit weißes p-Phenolsulfofluorid vom Schmp. 77°.

0,1198 g gaben 0,1798 g CO_2 und 0,0325 g H_2O.
0,1282 g „ 0,1685 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_5O_3FS$:		Gefunden:
C	40,90	40,94 %
H	2,86	3,01 „
S	18,18	18,05 „

Der Körper riecht phenolartig. In der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, in der Wärme in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und höher siedendem Ligroin. Beim Schütteln mit Wasser verflüssigt er sich, wahrscheinlich, weil er wie Phenol etwas Wasser löst.

Der Körper entstand auch, als p-phenolsulfonsaures Natrium mit der vierfachen Menge Fluorsulfonsäure bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen blieb. In diesem Falle erstarrte der Ätherverdampfrückstand nach einigem Stehen im Vakuum sofort zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren Schmp. und Mischschmp. 77—78° zeigten.

Das Ammoniumphenolat entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung des Fluorids.

0,1597 g gaben 9,85 ccm N bei 10° und 764 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_3NFS$:		Gefunden:
N	7,25	7,47 %

Weiße Krystalle, die bei 120—130° zu sintern beginnen und bei 200—203° schmelzen.

Nach etwa halbjährigem Stehen war dies Ammonsalz in Wasser nicht mehr klar löslich; von 3 g blieben 0,4 g ungelöst. Der mit Alkohol und Äther gewaschene Körper gab folgende Analysenwerte:

0,0800 g gaben 0,1379 g CO_2 und 0,0228 g H_2O.
0,0660 g „ 0,0970 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_8O_6S_2$:		Gefunden:
C	46,16	47,01 %
H	2,57	3,17 „
S	20,51	20,15 „

Der Körper war frei von Stickstoff und Fluor. Schmelzpunkt 230—250°.

Es zeigte sich, daß auch aus dem wäßrigen Filtrat nach Tagen allmählich ein weißer Niederschlag ausfiel, der sich aus einer Mischung von Essigester und Aceton umkrystallisieren ließ. Er war reiner als der obige und schmolz bei 276—277°.

0,0984 g gaben 0,1655 g CO_2 und 0,0214 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O_6S_2$:		Gefunden:
C	46,16	45,87 %
H	2,57	2,43 %

Dasselbe Phenyl-p-sulfonylid ließ sich auch aus frisch dargestelltem Ammonsalz durch Lösen in Wasser und mehrtägiges Stehenlassen gewinnen:

4,715 mg gaben 8,105 mg CO_2 und 1,360 mg H_2O.
0,0855 g „ 0,1223 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_8O_6S_2$:		Gefunden:
C	46,16	46,88 %
H	2,57	3,23 „
S	20,51	19,61 „ [1])

p-Phenolsulfonsäureimid, $(p\text{-}OH.C_6H_4.SO_2)_2NH$

3 g p-Phenolsulfofluorid werden mit etwa 15 g flüssigem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Das Produkt wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das Ausfallende wird aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert. Seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 154—155°.

3,568 mg gaben 5,720 mg CO_2 und 1,074 mg H_2O.
0,0793 g „ 2,80 ccm N bei 10,5° und 766 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_6NS_2$:		Gefunden:
C	43,77	43,72 %
H	3,34	3,37 „
N	4,25	4,29 „

In der Kälte in Alkohol, Essigester, Aceton und Äther, in der Wärme auch in Wasser löslich. Benzol und Benzin lösen nicht.

Methylamid der p-Phenolsulfonsäure

3 g p-Phenolsulfofluorid und 3,5 g 33 prozent. alkoholische Methylaminlösung wurden $^3/_4$ Stunden auf etwa 40° erwärmt.

[1]) Auch die von Anschütz, Ber. 45, 2379 (1912), ausgeführten Analysen des Phenyl-o-sulfonylids stimmen nicht gut.

Nach dem Verjagen des Alkohols fällte Wasser ein nicht erstarrendes Öl. Bei der Hochvakuumdestillation ging erst ein krystallisierendes Destillat, dann ein Öl über, das die Krystalle wieder löste. Nach mehreren Wochen erstarrte das Öl größtenteils. Auf Ton wurde es nach mehreren Tagen trocken. Schmp. 81—82°.

0,1822 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_3NS$:		Gefunden:
N	7,49	7,01 %

Dimethylamid der p-Phenolsulfonsäure

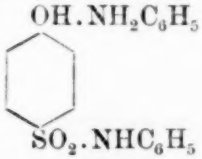
5 g in Alkohol gelöstes p-Phenolsulfofluorid und 12 g 33 prozent. Dimethylaminlösung wurden kurze Zeit auf 50—60° erwärmt. Der nach dem Verjagen des Alkohols im Vakuum verbleibende und erstarrende Rückstand wurde mit Wasser digeriert, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, und das darin Unlösliche (4,1 g) aus Benzol krystallisiert. Schmp. 95—96°, vorher Sintern.

0,1147 g gaben 7,1 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_3NS$:		Gefunden:
N	6,97	6,99 %

In der Kälte löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, in der Wärme in Benzol. Benzin löst nicht.

Anilinsalz des p-Phenolsulfanilids,



Bei einstündigem Erhitzen von p-Phenolsulfofluorid mit Anilin in ätherischer Lösung trat keine Reaktion ein.

1 g Fluorid und 1,1 g Anilin wurden ohne Lösungsmittel eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmiere in heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten bildeten sich filzige, fluorfreie Nadeln vom Schmp. 112—113°. Ausbeute 0,4 g.

0,1029 g gaben 0,2386 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.
0,1145 g „ 8,3 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_2S$:		Gefunden:
C	63,16	63,24 %
H	5,26	5,24 „
N	8,19	8,24 „

p-Oxydiphenylsulfon

Zu 2 g p-Phenolsulfofluorid in 15 g Benzol wurden 4 g gepulvertes Aluminiumchlorid bei 50° langsam zugegeben, dann bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf 60—65° erwärmt. Aufgearbeitet wie üblich. Von harzigen Massen wurde durch Aufnehmen in Äther getrennt. Der resultierende Körper wurde aus Wasser umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 131°.

2,675 mg gaben 6,028 mg CO_2 und 1,085 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3S$:		Gefunden:
C	61,50	61,48 %
H	4,61	4,54 „

p,p'-Dioxydiphenylsulfon

Aus 2 g Phenolsulfofluorid, 2 g Phenol, 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 2 g Aluminiumchlorid. Das entstehende Produkt wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 238—239°. Angegeben 240—241°.

3,056 mg gaben 6,478 mg CO_2 und 1,085 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4S$:		Gefunden:
C	57,58	57,81 %
H	4,03	3,97 „

2-Nitrophenol-4-sulfofluorid

Zu 30 g Nitriersäure werden bei 5—10° in etwa $^3/_4$ Stunden 6 g p-Phenolsulfofluorid gegeben. Aufarbeitung wie bei den früheren Nitrierungen. Es werden zu Drusen und Büscheln vereinigte Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 66—67° schmelzen.

0,0732 g gaben 0,0868 g CO_2 und 0,0117 g H_2O.
0,1655 g „ 9,05 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_6H_4O_5NFS$:		Gefunden:
C	32,58	32,33 %
H	1,81	1,78 „
N	6,33	6,39 „

Der Körper löst sich in der Kälte in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Essigester, in der Wärme in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

Derselbe Körper entsteht — und daraus ergibt sich seine Konstitution — aus o-Nitrophenol durch Sulfofluorierung. Dazu wurden zu 430 g Fluorsulfonsäure in 2 Stunden 110 g o-Nitrophenol, gelöst in 120 g Schwefelkohlenstoff, wie üblich bei 40—47° gegeben. Bei gleicher Temperatur wurde noch 3 Stunden gerührt, ohne Rücksicht darauf, daß dabei der Schwefelkohlenstoff verdampfte. Nach der üblichen Aufarbeitung, wobei die Ätherlösung des Reaktionsproduktes mit Calciumcarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet wurde, resultierten 100 g eines erstarrenden, dunkelbraunen Öls. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 90—110°) wurden fast weiße Krystalle des 2-Nitrophenol-4-sulfoflorids vom Schmp. und Mischschmp. 66,5 bis 67° erhalten. Ausbeute 61 g = 35% der Theorie.

2-Amidophenol-4-sulfofluorid

Zu 17 g Nitrophenolsulfofluorid und 31 g Zinngranalien werden unter Rühren 20 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben, und unter allmählicher Zugabe weiterer 50 ccm Salzsäure wird bei einer Temperatur von 45—50° (anfangs Kühlung nötig!) in etwa $1^1/_2$ Stunden reduziert und dann noch eine Stunde auf gleicher Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf −10 bis −15° wird rasch vom Zinnsalz abfiltriert, dies sowie die Mutterlauge, wie früher angegeben, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das freie Amin durch Neutralisieren mit Sodalösung gewonnen. Schmp. 131°. Ausbeute 9,6 g = 65,3% der Theorie.

0,1360 g gaben 0,1878 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5O_3NFS$:		Gefunden:
C	37,70	37,66 %
H	3,14	2,98 „

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Essigester, in der Wärme auch in Benzol.

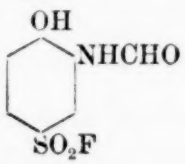
Das Chlorhydrat, in üblicher Weise dargestellt, schmilzt bei 203—205° unter Zersetzung. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,2183 g gaben 0,1379 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_6O_3NFS.HCl$:		Gefunden:
Cl	15,61	15,62 %

Das Amidophenolsulfofluorid entsteht auch, wenn man nach und nach 52 g o-Aminophenol in 310 g Fluorsulfonsäure bei etwa 35° einträgt, 7 Stunden auf dieser Temperatur hält und diese dann für noch 2 Stunden auf 45° steigert. Nach dem Gießen auf Eis mit Soda neutralisieren, vom entstandenen Niederschlag absaugen, die Mutterlauge ausäthern und Äther verjagen. Ausbeute an Rohprodukt 70 g. Nach dem Abpressen auf Ton wurde erst durch Umfällen aus wenig Alkohol mit Wasser, dann durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Tierkohle und schließlich durch nochmaliges Umfällen gereinigt. Reinprodukt 27 g = 29,6 % der Theorie. Schmelzpunkt 131,5°. Mischschmp. 131—131,5°.

2-Formylamidophenol-4-sulfofluorid,



1 g 2-Amidophenol-4-sulfofluorid wird mit 1 g Ameisensäure auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei geht es in Lösung; nach etwa 15 Minuten bildet sich ein Niederschlag, der auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 241—242°.

0,1001 g gaben 0,1415 g CO_2 und 0,0259 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_4NFS$:		Gefunden:
C	38,30	38,55 %
H	2,76	2,88 „

Der Körper löst sich in der Wärme in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol. Äther, Benzol und Ligroin lösen nicht.

2,4-Phenoldisulfofluorid

25 g p-Phenolsulfofluorid wurden mit 100 g Fluorsulfonsäure 3 Stunden unter Rühren im siedenden Wasserbade erhitzt. Aufarbeitung wie üblich. Nach dem Verjagen des Äthers resultierten Schmieren, die auf Ton fest wurden. Rohausbeute 15 g.

Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 90—110°) weiße Krystalle vom Schmp. 120—121°. Ausbeute 11 g = 30% der Theorie.

0,1219 g gaben 0,1246 g CO_2 und 0,0158 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_5F_2S_2$:		Gefunden:
C	27,91	27,87 %
H	1,53	1,45 „

Der Körper ist löslich in der Kälte in Äther, Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, in der Wärme in Ligroin und Benzin.

Das Ammoniumphenolat wurde durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Phenols erhalten. Schmp. 184—185°, Zersetzung unter Gasentwicklung bei 188°. Aus Wasser läßt es sich umkrystallisieren, ohne daß sich der Schmelzpunkt ändert. Es zeigt also nicht die Sulfonylidbildung wie das Ammoniumsalz des Phenolmonosulfofluorids. Merkwürdigerweise wurde aber fast stets etwas zuviel Stickstoff gefunden.

0,0984 g gaben 5,0 ccm N bei 16° und 746 mm.
0,1050 g „ 5,3 ccm N bei 17° „ 744 mm.
0,1042 g „ 4,6 ccm N bei 15° „ 754 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_5NF_2S_2$:		Gefunden:		
N	5,09	5,89	5,81	5,19 %

6-Nitro-2,4-phenoldisulfofluorid

10 g Phenoldisulfofluorid wurden bei etwa 55° nach und nach zu 60 g Nitriersäure gegeben und die Mischung noch eine Stunde auf 55—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Nitrokörper durch eine Glasfritte abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 98,5 bis 99,5°. Ausbeute 8 g = 68% der Theorie.

0,1188 g gaben 5,0 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_6H_3O_7NF_2S_2$:		Gefunden:
N	4,62	4,80 %

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, in der Wärme auch in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

6-Amido-2,4-phenoldisulfofluorid

5 g obigen Nitrokörpers und 9 g Zinngranalien wurden mit 30 g konzentrierter Salzsäure 2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Benzin (Sdp. 100 bis 110°) umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 119—120°. Es entstand also kein Zinndoppelsalz des Chlorhydrats, sondern infolge von Hydrolyse sofort das freie Amin.

0,1056 g gaben 4,75 ccm N bei 21° und 741 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_5NF_2S_2$:		Gefunden:
N	5,13	5,11 %

Das Amin ist löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Essigester, in der Wärme auch in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, Chloroform und Benzol.

Phenol-2,4-disulfanilid

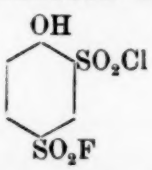
Phenoldisulfofluorid reagiert in ätherischer Lösung mit überschüssigem Anilin auch bei zweistündigem Kochen nicht. Werden aber 2,3 g Disulfofluorid mit 4 g Anilin 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, so bilden sich beim Abkühlen in geringer Menge Krystalle, die sich bei mehrwochenlangem Stehen vermehren. Das Ganze wurde auf Ton gepreßt, die Masse mit Äther ausgezogen und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 203—204°, vorher Sintern.

0,0946 g gaben 0,1848 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.
0,1116 g „ 6,9 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5N_2S_2$:		Gefunden:
C	53,46	53,28 %
H	3,96	3,92 „
N	6,93	7,05 „

Substanz gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid rubinrote Färbung.

Phenol-2-sulfochlorid-4-sulfofluorid,



Bei 16—18° wurden in $1\frac{1}{2}$ Stunden zu 120 g Chlorsulfonsäure 30 g Phenolsulfofluorid gegeben. Unter Schäumen

und Chlorwasserstoffentwicklung trat Lösung ein. Nach 24 Stdn. Stehen wurde unter Eiskühlung in konzentrierte Salzsäure gegossen. Von der entstandenen, zähen, schmierigen Masse wurde abgegossen, diese in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Verjagen des Äthers, zuletzt im Vakuum, blieben 29 g eines Öls, das auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war. Der Analyse nach lag fast reines Phenolsulfochloridsulfofluorid vor.

0,1550 g gaben 0,1466 g CO_2 und 0,0271 g H_2O.
0,2303 g „ 0,1198 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_4O_5FClS_2$:		Gefunden:
C	26,23	25,80 %
H	1,46	1,94 „
Cl	12,93	12,86 „

Zur weiteren Reinigung wurde das Öl in kleinen Anteilen von 4—7 g im Hochvakuum der Pfeifferschen Ölpumpe aus einem Säbelkolben destilliert. Bei Verarbeitung größerer Mengen trat zu starke Zersetzung ein. Dabei gingen bei 120—124° 54 % des Öls als farbloses Destillat über, das bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Schmp. 75—76°. Substanz enthält Fluor und Chlor. Aus Schwefelkohlenstoff läßt sich der Körper in großen Krystallen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten.

0,1206 g gaben 0,1163 g CO_2 und 0,0178 g H_2O.
0,1101 g „ 0,0583 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_4O_5FClS_2$:		Gefunden:
C	26,23	26,30 %
H	1,46	1,64 „
Cl	12,93	13,10 „

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte löslich. Schwefelkohlenstoff löst nur in der Wärme gut, Benzin wenig.

Phenol-2-sulfamid-4-sulfofluorid

Eine Lösung von 5 g Phenol-2-sulfochlorid-4-sulfofluorid in 100 ccm Äther wurde mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser aufgenommen, von wenig Unlöslichem abfiltriert, das Filtrat

schwach angesäuert, ausgeäthert, Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und Äther verjagt. Der klebrige Niederschlag wurde unter erheblichen Verlusten wie beim 2-Naphthol-6,8-disulfofluorid (siehe unten) gereinigt. Zu Sternen vereinigte Prismen vom Schmp. 175—175,5°. Substanz ist fluorhaltig.

0,1011 g gaben 4,95 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_5NFS_2$:		Gefunden:
N	5,49	5,63 %

In der Kälte löslich in Äther, Aceton, Essigester, nicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Wasser löst in der Hitze.

Phenol-2-sulftoluid-4-sulfofluorid,

$C_6H_3(OH)(SO_2NHC_6H_4CH_3)(SO_2F)$ 1 : 2 : 4

1 g Phenol-2-sulfochlorid-4-sulfofluorid und 0,8 g p-Toluidin wurden in ätherischer Lösung eine Stunde unter Rückfluß gekocht; vom ausgeschiedenen Toluidinchlorhydrat wurde abfiltriert und der Äther verjagt. Rückbleibendes Öl erstarrte im Laufe von 5 Wochen zu einer Krystallmasse, die auf Ton von öligen Anteilen befreit, in Chloroform gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Nach dem Abtrennen von zuerst ausfallenden Schmieren krystallisierten kleine Nadeln. Schmp. 147—148°. Fluorhaltig.

3,624 mg gaben 6,090 mg CO_2 und 1,260 mg H_2O.
2,488 mg „ 0,102 ccm N bei 21° und 743 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5NFS_2$:		Gefunden:
C	45,22	45,83 %
H	3,48	3,89 „
N	4,06	4,65 „

Phenol-2,4-disulfamid

5 g des nicht destillierten Phenolsulfochloridsulfofluorids wurden wie früher mit überschüssigem flüssigem Ammoniak amidiert. Die wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes wurde mit Salzsäure neutralisiert und filtriert. Allmählich fielen glitzernde Krystalle, die aus Wasser umkrystallisiert, bei 239 bis 240° schmolzen.

0,1022 g gaben 9,6 ccm N bei 20° und 742 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_5N_2S_2$:		Gefunden:
N	11,11	11,66 %

4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfofluorid

75 g p-Kresol in 75 g Schwefelkohlenstoff werden bei 20° unter Rühren zu 225 g Fluorsulfonsäure gegeben, etwa 1 Tropfen in der Minute, dann wird so lange weitergerührt, daß die Gesamtdauer der Reaktion 10 Stunden beträgt. Aufarbeitung wie beim Phenolsulfofluorid. Der Ätherverdampfrückstand siedet bei 135—136° (20 mm) und erstarrt zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 58—59°. Ausbeute bis 36% der Theorie. Körper riecht kresolähnlich.

0,2254 g gaben 0,3637 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_3FS$:		Gefunden:
C	44,21	43,99 %
H	3,68	3,82 „

In Äther und Petroläther sehr gut, in Alkohol, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff gut, in Wasser wenig löslich. Wäßrige Eisenchloridlösung färbt in der Kälte rosa, in der Wärme gelb.

Durch Erwärmen mit stärkerer Natronlauge, Ausfällen mit Schwefelsäure und Reinigen durch nochmaliges Lösen in Alkali und Wiederausfällen erhält man die 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfonsäure vom Schmp. 54°[1]):

Das Ammonkresolat wird durch Einleiten von Ammoniak in die Petrolätherlösung (in Äther verschmiert es leicht) des Fluorids gewonnen. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung scheidet beim Stehen einen weißen, leicht harzartig werdenden Körper ab.

0,2136 g gaben 12,8 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}O_3NFS$:		Gefunden:
N	6,76	6,78 %

4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfamid

entsteht aus dem Fluorid bei viertägiger Einwirkung von überschüssigem, flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur. Aufarbeitung wie beim p-Phenolsulfamid. Weiße Nadeln vom Schmp. 151—152°.

0,1501 g gaben 10,0 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_3NS$:		Gefunden:
N	7,49	7,57 %

[1]) Zincke u. Kempf, Ber. **44**, 417 (1911).

Nitrierung des 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfofluorids

1. Mit verdünnter Salpetersäure: Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht unter Eliminierung der Sulfofluoridgruppe 4-Oxy-3,5-dinitro-1-methylbenzol vom Schmp. 85°. Angegebener Schmelzpunkt ebenso.[1])

0,2681 g gaben 33,6 ccm N bei 23° und 747 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_5N_2$:	Gefunden:
N 14,15	14,21 %

2. Mit Nitriersäure: 12 g Sulfofluorid werden mit 84 g Nitriersäure bei $-10°$ $2^1/_2$ Stunden gerührt. Man saugt entweder den Nitrokörper bei guter Kühlung durch eine Glasfritte ab oder gibt auf Eis, äthert aus, wäscht mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Aus Ligroin hellgelbe Krystalle des 4-Oxy-6-nitro-1-methylbenzol-3-sulfofluorids vom Schmp. 87—88°. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1985 g gaben 10,1 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_5NFS$:	Gefunden:
N 5,96	6,02 %

Leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und kaum in Petroläther. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure geht er in den obigen Dinitrokörper über.

4-Oxy-6-amido-1-methylbenzol-3-sulfofluorid

5 g 4-Oxy-6-nitro-1-methylbenzol-3-sulfofluorid, 5 g Zinngranalien und 30 g konzentrierte Salzsäure werden 50 Minuten bei 50—60° geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, zur Entfernung durch Hydrolyse gebildeten freien Amins mit Äther gewaschen und das in Äther Unlösliche sowie die aus dem salzsauren Filtrat durch Abkühlen auf $-15°$ noch gewonnene Substanz wie früher angegeben mit Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen hinterlassen das rohe Amin, das in Äther, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform schwer und in Ligroin und Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich ist. Da es sich schlecht reinigen ließ, wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung das Chlorhydrat als rein weißer Körper ausgefällt.

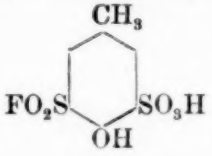
[1]) Ber. **13**, 1948 (1880); **17**, 357 (1884).

0,3176 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_3NFClS$:		Gefunden:
N	5,82	5,41 %

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Halbfluorid der 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfonsäure,



20 g p-kresol-3-sulfonsaures Kalium und 85 g Fluorsulfonsäure wurden 2 Stunden auf 80—90° (Bad) im Platingefäß erhitzt. Beim Gießen auf Eis entstandener Niederschlag wurde abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Bräunlichweißes, kleinkrystallines Kaliumsalz des Halbfluorids der 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfonsäure. Ausbeute 8,9 g.

0,3611 g gaben 0,5392 g $BaSO_4$. — 0,3877 g gaben 0,1079 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_6O_6FS_2K$:		Gefunden:
S	20,78	20,42 %
K	12,66	12,45 „

Die freie 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfofluorid-5-sulfonsäure entsteht entweder durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und sehr häufiges Ausäthern, oder besser durch Eintragen von 1 Teil kresolsulfonsaurem Kalium in 10 Teile Fluorsulfonsäure und Weiterbehandeln wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes. Beim Gießen auf Eis bildet sich dann nur ein geringer Niederschlag des Kaliumsalzes. Häufig ausäthern! Aus 11,5 g Ausgangsprodukt erhält man 15,8 g braunes, krystallines Rohprodukt, das erst durch Lösen in kaltem Eisessig und Fällen mit Benzol, dann durch Behandeln mit Tierkohle in Äther und Ausfällen mit viel Benzin gereinigt wurde. Reinausbeute 4 g. Schmp. 120—121°. Körper enthält Krystallwasser.

0,2492 g gaben 0,0360 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_6FS_2.2^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	14,28	14,45 %

Zur Analyse wurde im Exsiccator bei 60° getrocknet.

0,2132 g gaben 0,2452 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_6FS_2$:		Gefunden:
C	31,11	31,36 %
H	2,59	2,38 „

Die Säure löst sich in Wasser (mit saurer Reaktion), Äther, Aceton, Essigester und Eisessig in der Kälte leicht, sie ist unlöslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Das neutrale Ammonsalz, in Ätherlösung mit Ammoniak dargestellt, zersetzt sich bei 265°.

0,2054 g gaben 16,5 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_6FS_2.2NH_3$:		Gefunden:
N	9,21	9,26 %

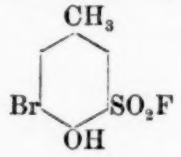
Es löst sich sehr leicht in Wasser.

Mit der fünffachen Menge Chlorsulfonsäure gibt das kresolsulfonsaure Kalium, 3 Stunden auf 50—60° (Bad) erwärmt und wie üblich aufgearbeitet, das schon von Pollak[1]) aus p-Kresol erhaltene 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfochlorid vom Schmp. 105—105,5°, angegeben 105°.

0,2411 g gaben 0,2222 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_6O_5Cl_2S_2$:		Gefunden:
Cl	23,28	22,80 %

5-Brom-1,4-kresol-3-sulfofluorid,



10 g 5-brom-1,4-kresol-3-sulfonsaures Kalium und 40 g Fluorsulfonsäure wurden 2 Stunden im Luftbad auf 75—80° (Bad) erwärmt. Nach dem Erkalten auf Eis gießen, Niederschlag mit Wasser gut waschen, in Äther lösen, Lösung mit Natriumsulfat und Tierkohle behandeln, Äther verjagen. Rohausbeute 6,1 g = 69 % der Theorie. Schmp. 73—75°, vorher Sintern. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 60—70°) = 75°. Derbe Krystalle.

0,2032 g gaben 0,2308 g CO_2 und 0,0401 g H_2O.
0,2047 g „ 0,1434 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_6O_3FBrS$:		Gefunden:
C	31,23	31,47 %
H	2,23	2,19 „
Br	29,74	29,81 „

In der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, in der Wärme in Benzin. In Wasser nicht löslich.

---

[1]) Monatsh. **46**, 393 (1925).

Das Ammoniumsalz fällt sofort beim Zufügen von 1 Teil konzentriertem Ammoniak zu einer Lösung von 1 Teil Fluorid in 3 Teilen Alkohol. Schmelzpunkt nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 193—196°, vorher Sintern; ändert sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht.

4,389 mg gaben 0,189 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_3FBrNS$:		Gefunden:
N	4,88	4,95 %

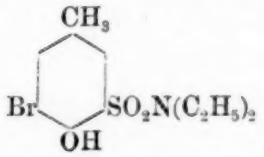
In der Hitze leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Essigester.

2 g Bromkresolsulfofluorid in 5 ccm Aceton geben mit 3,8 ccm 20 prozent. Kaliumacetatlösung eine schwachgelbe Lösung. Beim $1^1/_4$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade scheiden sich allmählich kleine Kryställchen des von Zincke und Kempf[1]) beschriebenen polymeren 5-Brom-o-toluolsulfochinons ab. Abfiltriert und mit Aceton und Wasser gewaschen.

3,330 mg gaben 4,140 mg CO_2 und 0,685 mg H_2O.

Berechnet für $(C_7H_5O_3BrS)_x$:		Gefunden:
C	33,73	33,91 %
H	2,01	2,30 „

Diäthylamid der 5-Brom-1,4-kresol-3-sulfonsäure,



Nach Zusammengeben von 1 g Bromkresolsulfofluorid in 5 ccm Alkohol und 3,5 g 33 prozent. alkoholischer Diäthylaminlösung fallen sehr bald weiße Nadeln. Nach einer Stunde wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Wasser digeriert und das Unlösliche mit den Nadeln zusammen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 162—163°, vorher Sintern.

4,100 mg gaben 0,149 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3NBrS$:		Gefunden:
N	4,35	4,21 %

In Aceton, Benzol und Essigester kalt schwer, heiß leicht bzw. ziemlich leicht löslich. In Äther unlöslich.

---

[1]) Ber. **44**, 419 (1911).

2,6-Dijodphenol-4-sulfofluorid (Sozojodolsulfofluorid)

47,5 g Sozojodolnatrium und 195 g Fluorsulfonsäure zwei Stunden auf 70—75° (Luftbadtemperatur) unter öfterem Umrühren erwärmt. Geringe Bildung violetter Dämpfe. Der dicke Reaktionsbrei wurde nach dem Erkalten auf Eis gegeben, das Unlösliche in Äther mit Natriumsulfat und Tierkohle behandelt und der Ätherverdampfrückstand aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert. Lange, schöne, asbestartige Nadeln vom Schmp. 132°. Ausbeute 29,5 g.

4,327 mg gaben 2,710 mg CO_2 und 0,355 mg H_2O.
0,1151 g „ 0,1265 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_3O_3FJ_2S$:		Gefunden:
C	16,83	17,08 %
H	0,70	0,92 „
J	59,35	59,39 „

Löslich in kaltem Äther, Alkohol und Chloroform, wenig in Benzol. Benzin löst in der Wärme.

Das Ammoniumphenolat, in Äther mit Ammoniakgas dargestellt, ließ sich aus Wasser umkrystallisieren. Ausbeute aus 3 g 2,5 g. Schmp. 208—210°, vorher Sintern.

0,1625 g gaben 4,55 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_3NFJ_2S$:		Gefunden:
N	3,15	3,21 %

o-Kresolsulfofluorid

Die Darstellung aus o-Kresol und Fluorsulfonsäure geschah analog derjenigen der p-Verbindung. Bei der Vakuumdestillation siedete das Produkt bei 168—170° (11 mm) und erstarrte zu hellgelben Krystallen, die nach nochmaligem Destillieren im Hochvakuum rein weiß wurden. Schmp. 56—57°. Ausbeute nur 8 % der Theorie.

0,2136 g gaben 0,3455 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_3FS$:		Gefunden:
C	44,21	44,11 %
H	3,68	3,93 „

Der Körper, der kresolähnlich riecht, löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht. Schwefelkohlenstoff löst nicht, Ligroin (Sdp. 100—110°) löst in der Hitze gut. Wäßrige Eisenchloridlösung färbt in der Kälte rosa, in der Wärme orange.

Das Ammoniumkresolat entsteht aus der völlig trockenen ätherischen Lösung mit Ammoniakgas.

0,4575 g gaben 28,3 ccm N bei 29° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}O_3NFS$:		Gefunden:
N	6,76	6,85 %

Die wäßrige Lösung des Salzes verhält sich wie diejenige der p-Verbindung.

Nitro-o-kresolsulfofluorid

2 g o-Kresolsulfofluorid mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure $^1/_4$ Stunde erhitzen, mit Äther ausziehen und den braunen Verdampfrückstand aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisieren. Prachtvolle Büschel hellgelber Nadeln. Schmp. 60 bis 60,5°. Ausbeute 1,2 g = 48 % der Theorie.

0,1492 g gaben 7,8 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_5NFS$:		Gefunden:
N	5,96	6,02 %

Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Wasser, Schwefelkohlenstoff und kaltem Ligroin; letzteres löst heiß gut.

m-Kresolsulfofluorid

Die Darstellung aus m-Kresol ist die gleiche wie die der p-Verbindung, die Ausbeute mindestens ebenso schlecht wie beim o-Kresol. Sdp. 169—170° bei 11 mm. Nach zweimaliger Destillation wird es rein weiß. Schmp. 49—50,5°.

0,2681 g gaben 0,4367 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_3FS$:		Gefunden:
C	44,21	44,42 %
H	3,68	3,71 „

Riecht kresolähnlich. Löslichkeit etwa wie bei der o-Verbindung. Eisenchloridreaktion ebenso. Das Ammonsalz verhält sich gegen Wasser wie das der p-Verbindung.

Sechstägiges Behandeln mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur führt nicht zum Sulfamid, sondern zum entsprechenden Imid, einem weißen, krystallinen Körper vom Schmp. 145—146°.

0,2000 g gaben 6,5 ccm N bei 10° und 763 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_6NS_2$:		Gefunden:
N	3,92	3,94 %

p-Anisolsulfofluorid

150 g Anisol wurden in 4 Stunden bei 5—7° in 600 g Fluorsulfonsäure gegeben, dann noch 6 Stunden ohne Kühlung weitergerührt. Aufarbeitung wie früher. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Als Rückstand blieben 85 g einer bräunlichen, öligen Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedepunkt fast konstant bei 175° (60 mm). Reinausbeute 59 g = 22% der Theorie. Erstarrt beim Abkühlen; Schmp. 13°.

0,2148 g gaben 0,2669 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_3FS$:		Gefunden:
S	16,85	17,03 %

Mehrtägiges Behandeln mit flüssigem Ammoniak führt in einer Ausbeute von 76% zu einem Amid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt des p-Anisolsulfamids von 116° zeigt.

0,1987 g gaben 0,2432 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9O_3NS$:		Gefunden:
S	17,11	16,77 %

Neben dem Amid wurde in sehr geringer Menge ein bei 238° schmelzender, nicht näher untersuchter Körper isoliert.

2-Nitro-4-anisolsulfofluorid

10 g p-Anisolsulfofluorid wurden bei Eiskühlung in $^3/_4$ Stdn. zu 60 g Nitriersäure gegeben, so daß die Temperatur bei 6—8° lag. Der entstandene gelbe Körper wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Rohausbeute 11 g vom Schmp. 74—75°, der nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff auf 78,5° stieg.

0,2042 g gaben 0,2700 g CO_2 und 0,0559 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_5NFS$:		Gefunden:
C	35,74	36,07 %
H	2,55	3,04 „

Leicht löslich in Aceton, Essigester und Benzol in der Kälte und in Wasser, Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme. Benzin löst auch in der Wärme schwer.

Derselbe Körper wird folgendermaßen gewonnen: 2-Nitrophenol-4-sulfofluorid wird durch Schütteln mit 20prozentiger Ammoncarbonatlösung bei ganz schwachem Erwärmen in sein Ammoniumphenolat übergeführt. Dies wird abgesaugt und mit

wenig kaltem Wasser gewaschen. Schmp. 188°. Aus einer Lösung dieses Salzes in wenig heißem Wasser wird mit Silbernitratlösung das Silberphenolat gefällt, das sich nach dem Erkalten als roter Körper ausscheidet. Das trockene Silbersalz reagiert mit überschüssigem Jodmethyl unter Selbsterwärmung. Nach eintägigem Stehenlassen und Abdunsten des Jodmethylüberschusses wird dem Rückstand 2-Nitro-4-anisolsulfofluorid mit Tetrachlorkohlenstoff entzogen. Nach dem Umkrystallisieren Schmp. und Mischschmp. 78,5°.

Den gleichen Körper aus o-Nitroanisol mit Fluorsulfonsäure darzustellen, gelang nicht.

2-Amido-4-anisolsulfofluorid

3 g Nitroanisolsulfofluorid und 5,6 g Zinnspäne wurden so lange nach und nach mit konzentrierter Salzsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur versetzt, als noch Reaktion eintrat, und dann noch eine Stunde auf 45—50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Zinndoppelsalz abgesaugt und die Base, wie früher beschrieben, durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Alkalischmachen gewonnen. Ausbeute 1,8 g = 69% der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Base in trockenem Äther in das Chlorhydrat übergeführt. Dies sintert bei 180° unter Schwarzfärbung und schmilzt bei 202°. In Wasser ist es infolge Hydrolyse nur zum Teil, in salzsäurehaltigem Wasser ganz löslich.

0,1362 g verbrauchten 11,1 ccm n/20-NaOH.

Berechnet für $C_7H_8O_3NFS.HCl$:		Gefunden:
HCl	15,10	14,86%

Durch vorsichtiges Neutralisieren einer Lösung des Salzes mit verdünnter Natronlauge wurde die freie Base vom Schmp. 66° erhalten, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff nicht änderte.

2,573 mg gaben 0,1588 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_3NFS$:		Gefunden:
N	6,83	7,02%

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Tetrachlorkohlenstoff und Benzin lösen nur in der Wärme leicht bzw. ziemlich, Wasser wenig.

p-Phenetolsulfofluorid

Dargestellt aus 75 g Phenetol und 300 g Fluorsulfonsäure wie beim Anisolsulfofluorid. Sdp. 170—175° bei 25 mm. Ausbeute nur 10 g. In einer Eis–Kochsalz-Kältemischung erstarrte es zum Teil zu Krystallen vom Schmp. 38°. Der flüssig. bleibende Anteil besteht aber mindestens zum weitaus größten Teil aus demselben Körper, da er bei der Amidierung (siehe unten) dasselbe Sulfamid liefert. Vielleicht sind kleine Mengen o-Verbindung darin enthalten.

0,2003 g gaben 0,3452 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_9O_3FS$:		Gefunden:
C	47,06	47,00 %
H	4,41	4,29 „

Amidierung: 1 g des festen bzw. 2 g des flüssigen Körpers wurden mit 10 bzw. 15 ccm flüssigem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beide gaben Amide, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 149° des bekannten p-Phenetolsulfamids zeigten.

2-Nitrophenetol-4-sulfofluorid

Das Silberphenolat des 2-Nitrophenol-4-sulfofluorids wurde wie oben mit Jodäthyl umgesetzt. Die Reaktion war heftiger, so daß mit Wasser gekühlt werden mußte. Tetrachlorkohlenstoff entzog dem Reaktionsprodukt das 2-Nitrophenetol-4-sulfofluorid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 73° schmolz.

0,1170 g gaben 6,0 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_5NFS$:		Gefunden:
N	5,82	5,62 %

Durch Nitrieren des p-Phenetolsulfofluorids in gleicher Weise wie beim Anisolsulfofluorid wurde ein Öl erhalten, das im Laufe mehrerer Wochen Krystalle vom Schmp. 73° ausschied; diese waren aber nicht identisch mit obigem Nitrophenetolsulfofluorid, denn der Mischschmelzpunkt lag bei 45°. Analysen ergaben folgende Werte: C 28,74; H 0,97; N 6,38%. Der Körper wurde nicht näher untersucht.

2-Naphthol-3,6-disulfochlorid

Zu 200 g Chlorsulfonsäure wurden 50 g 2-naphthol-6-sulfonsaures Natrium (87 prozent., aber frei von Isomeren) nach und nach unter Schütteln eingetragen. Chlorwasserstoffentwicklung

und anfangs Erwärmung, die durch Kühlen hintangehalten wurde. Allmählich ging das Natriumsalz völlig in Lösung. Danach wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einer Glasfritte abgesaugt und in Äther gelöst. Das Chlorsulfonsäurefiltrat wurde mit Eis zersetzt, der entstehende schmierige Niederschlag wurde abfiltriert und ohne ihn auszuwaschen in Äther gelöst. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat und Tierkohle behandelt und der Äther bei etwa 30° im Vakuum verjagt. Der bald krystallin erstarrende Rückstand wurde aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert. Schmp. 112—113°, vorher Sintern. Ausbeute 20 g.

0,1901 g gaben 0,2490 g CO_2 und 0,0335 g H_2O.
0,1049 g „ 0,0874 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2$:		Gefunden:
C	35,19	35,72 %
H	1,76	1,96 „
Cl	20,82	20,61 „

Der Körper löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht bis ziemlich leicht. Benzin löst kalt wenig, heiß leicht.

2-Naphthol-3 oder 6-sulfochlorid-6 oder 3-sulfanilid, $C_{10}H_5(OH)(SO_2Cl)(SO_2NHC_6H_5)$

Zu 3 g 2-Naphthol-3,6-disulfochlorid in 70 ccm Äther wurden 2 g Anilin in 10 ccm Äther gegeben. Nach $^1/_4$ Stunde wurden die ausgefallenen Krystalle abfiltriert, mit Äther gewaschen, das ätherische Filtrat mit Salzsäure und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein Öl, das im Vakuum zu einem festen, blasigen Schaum wurde. Es wurde in Äther gelöst, mit wenig Benzin (Sdp. 60—70°) versetzt, von wenig Ausfallendem filtriert und vom klaren Filtrat ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Dabei fielen in geringer Ausbeute kleine, glänzende Krystalle vom Schmp. 138—139°, vorher Sintern, aus. Sie sind chlorhaltig.

2,529 mg gaben 0,079 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5NClS_2$:		Gefunden:
N	3,52	3,57 %

2-Naphthol-3,6-disulfofluorid

Zu 40 g Fluorsulfonsäure wurden im Platingefäß 10 g 2-naphthol-6-sulfonsaures Natrium unter Rühren eingetragen und dann 3—4 Stunden im Luftbad auf 85—90° (Bad) erwärmt. Der durch Zersetzen mit Eis entstandene, schmierige Niederschlag wurde abfiltriert, in Äther gelöst, und die Lösung mit Natriumsulfat und Tierkohle behandelt. Ätherrückstand aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert. Schmp. 108 bis 109,5°.

0,1684 g gaben 0,2413 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5F_2S_2$:		Gefunden:
C	38,96	39,08 %
H	1,94	2,08 „

Der Körper löst sich in der Kälte leicht in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Alkohol. Benzin löst kalt schwer, heiß leicht.

Der gleiche Körper entstand, wenn zu 80 g Fluorsulfonsäure 20 g β-Naphthol unter Eiskühlung langsam zugegeben und über Nacht stehen gelassen wurde. Eis fällt einen harzigen Klumpen, der in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Beim Verjagen des Äthers blieb ein dunkelgrünes, langsam festwerdendes Öl. Als der Körper nach dem Trocknen auf Ton nochmals in Äther gelöst wurde, blieben etwa 0,8 g ungelöst. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Nadeln, die bei 265° unter Zersetzung schmelzen. Körper ist fluorhaltig. Der Analyse nach liegt der 2-Naphtholsulfonsäureester des 2-Naphtholdisulfofluorids, $C_{10}H_6(OH)_{(2)}.SO_2O_{(3\text{ oder }6)}.C_{10}H_5(SO_2F)_{2\,(3:6)}$, vor.

3,175 mg gaben 5,435 mg CO_2 und 0,735 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_8F_2S_3$:		Gefunden:
C	46,69	46,69 %
H	2,34	2,59 „

Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine orangerote Färbung.

Aus dem ätherischen Filtrat konnte nach entsprechender Reinigung 2-Naphthol-3,6-disulfofluorid vom Schmp. und Mischschmp. 108—109° erhalten werden. Durch Arbeiten bei −10° entstand kein Monosulfofluorid, sondern das Naphthol blieb unangegriffen.

Das Ammonium-Naphtholat entsteht durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Ammoniak als ganz schwach gelber Körper.

0,0996 g gaben 4,0 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_5NF_2S_2$:		Gefunden:
N	4,30	4,53 %

Werden 2 g des Fluorids mit 16 g Fluorsulfonsäure im Platingefäß 16 Stunden auf 115—130° (Badtemperatur) erhitzt und dann mit Eis zersetzt, so läßt sich, wie unten beschrieben, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfofluorid vom Schmp. 153—159° isolieren, dessen Identität auch durch den Krystallwassergehalt, sowie durch die gelbe Farbe des Ammonsalzes bewiesen wird. Ausbeute sehr gering. Zur Analyse bei 100° getrocknet.

3,894 mg gaben 4,400 mg CO_2 und 0,555 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_5O_7F_3S_3$:		Gefunden:
C	30,77	30,82 %
H	1,28	1,59 „

2-Naphthol-3,6-disulfonsäuretetramethyldiamid, $C_{10}H_5(OH)(SO_2N(CH_3)_2)_2$

Zu 0,5 g Naphtholdisulfofluorid in 10 ccm Alkohol wurden 2 ccm 33 prozent. Dimethylaminlösung gegeben. Die Lösung färbte sich sofort intensiv gelb und fluorescierte grün. Nach 2—3 Stunden wurde der Alkohol im Vakuum entfernt, der zähe, gelbe Rückstand mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der ausfallende schmierige Körper wurde nach dem Verreiben mit Alkohol fest. Aus Alkohol weiße, fluorfreie Nädelchen vom Schmp. 159—160,5°.

2,610 mg gaben 0,172 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_5N_2S_2$:		Gefunden:
N	7,82	7,51 %

2-Naphthol-6,8-disulfofluorid

10 g G-Salz wurden allmählich in 50 g Fluorsulfonsäure im Platingefäß eingetragen. Ziemliche Erwärmung. 17 Stunden auf 120—130° (Luftbadtemperatur) erhitzt. Beim Gießen auf Eis fällt ein Körper, der beim Schütteln mit Äther größtenteils unlöslich bleibt (anorganischer, fluorhaltiger Körper). Das ätherische Filtrat hinterließ nach dem Trocknen und Entfärben ein gelbes erstarrendes Öl. Reinigung wie beim 2-Naphtholsulfochloridsulfanilid. Man erhält 2-Naphthol-6,8-disulfofluorid als weißen Körper vom Schmp. 175—176°.

0,1276 g gaben 0,1614 g CO_2 und 0,0393 g H_2O.
0,1290 g „ bei 110° 0,0140 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5F_2S_2.2H_2O$:		Gefunden:
C	34,88	34,50 %
H	2,91	3,42 „
H_2O	10,85	10,56 „

Substanz ist wenig löslich in kaltem Wasser mit schwach gelber, ziemlich leicht in heißem Wasser mit intensiv gelber Farbe. Aceton löst kalt leicht, ebenso Alkohol mit schwach gelber Farbe. Benzol löst kalt schwer, warm ziemlich leicht, Benzin löst nicht.

Pottaschelösung färbt den Körper intensiv gelb. Methylalkoholisches Kali gibt mit der alkoholischen Lösung intensiv gelbe, schön fluorescierende Lösung, die sich allmählich trübt. Wolle wird aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung intensiv gelb angefärbt.

Die ätherische Lösung gibt mit Ammoniakgas ein intensiv gelbes Ammonsalz in mikroskopisch kleinen Nädelchen, die sich beim Erwärmen dunkelorange färben, bei 190—200° farblos werden und bei 240° noch nicht geschmolzen sind. Mit verdünnter Salzsäure läßt sich daraus das freie Naphthol wiedergewinnen.

2,327 mg gaben 0,070 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5F_2S_2.2H_2O.NH_3$:		Gefunden:
N	3,87	3,47 %

2-Naphthol-3,6,8-trisulfofluorid

10 g R-Salz wurden wie beim G-Salz mit 50 g Fluorsulfonsäure zur Reaktion gebracht. Beim Gießen auf Eis fiel wenig eines festen Körpers, der auf Ton getrocknet und in Äther mit Natriumsulfat und Tierkohle behandelt wurde. Nach dem Verjagen des Äthers schmierige Masse, die nach 2 Tagen im Exsiccator fest wurde. Reinigung wie beim 2-Naphtholsulfochloridsulfanilid. Enthält Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 152,5—154°. Ausbeute sehr gering. Zur Analyse wurde bei 130° getrocknet.

3,192 mg gaben 3,670 mg CO_2 und 0,405 mg H_2O.

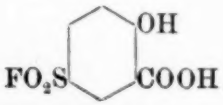
Berechnet für $C_{10}H_5O_7F_3S_3$:		Gefunden:
C	30,77	31,36 %
H	1,28	1,42 „

Die ziemlich verdünnte ätherische Lösung des Körpers färbt sich mit Ammoniakgas gelb. Nach dem Einengen und Versetzen mit Petroläther fällt das gelbe Ammonsalz quantitativ aus.

2,578 mg gaben 0,075 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_{13}H_5O_7F_3S_3.NH_3$:		Gefunden:
N	3,44	3,31 %

Salicylsäuresulfofluorid,



1 Teil sehr fein gepulverte Salicylsäure wird in kleinen Anteilen (etwa 10 g in einer Stunde) unter Rühren zu 3 Teilen im siedenden Wasserbade erhitzte Fluorsulfonsäure gegeben und die Mischung 8 Stunden bei gleicher Temperatur weitergerührt. Nach dem Erkalten auf Eis geben, den zurückbleibenden Schlamm mit Eiswasser herausspülen, zur Zerstörung der Flußsäure eine Stunde mit Kieselgur turbinieren, absaugen, den Filterrückstand im Soxhlet mit Äther extrahieren und das Filtrat mit Äther ausschütteln. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen beim Eindampfen eine bräunlich-weiße Kruste, die aus Benzol oder Toluol mit Tierkohle umkrystallisiert wird. Salicylsäurefluorid ist weiß, äußerlich kaum von Salicylsäure zu unterscheiden. Schmp. 183°. Ausbeute aus 80 g Salicylsäure höchstens 46 g = 36 % der Theorie. Versuche, die Ausbeute zu verbessern, führten nicht zum Ziel. Mehr Fluorsulfonsäure gibt rote, schwer zu reinigende Schmieren, bei Anwendung von weniger Fluorsulfonsäure wird nicht alle Salicylsäure umgesetzt.

0,1102 g gaben 0,1551 g CO_2 und 0,0212 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_5O_5FS$:		Gefunden:
C	38,18	38,38 %
H	2,28	2,14 „

Das Sulfofluorid ist in Wasser schwer löslich. Verdünnte Natronlauge löst leicht; dabei verbrauchten 0,15 g Fluorid 7,3 ccm n/10-NaOH zur völligen Lösung. Berechnet für das saure Natriumsalz 6,89 ccm n/10-NaOH.

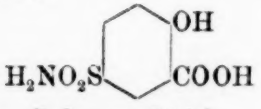
Das saure Ammonsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure. Zersetzungspunkt 190°. Leicht löslich in Wasser.

0,3458 g verbrauchten 14,59 ccm n/10-H_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_4O_5FS.NH_4$:		Gefunden:
NH_4	7,60	7,60 %

Bei der Amidierung entstand bei dreitägiger Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur nach dem An-

säuern der wäßrigen Lösung ein Salicylsäuresulfamid, das sich durch seinen Schmp. von 228—229° als identisch mit dem Sulfamid der Formel



erwies[1]): Angegebener Schmp. 230°.

0,2024 g gaben 11,25 ccm N bei 10° und 762 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_5NS$:		Gefunden:
N	6,45	6,72 %

Acetylsalicylsäuresulfofluorid

In Analogie zur Arbeitsweise von Kaufmann[2]) wird zu 2 g Salicylsäuresulfofluorid, gelöst in 50 g siedendem Benzol, 1 g Essigsäureanhydrid gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die trübe Lösung wird filtriert. Sie scheidet im Laufe eines Tages Krystalldrusen aus, die mit Benzol gewaschen werden. Durch Umkrystallisieren aus Benzol mit Tierkohle wird die Substanz rein weiß. Ausbeute 1,7 g. Schmp. 149°.

0,1022 g gaben 0,1533 g CO_2 und 0,0258 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7O_6FS$:		Gefunden:
C	41,22	40,91 %
H	2,67	2,81 „

Methylester des Salicylsäuresulfofluorids

In eine Lösung von Salicylsäuresulfofluorid in überschüssigem, reinem Methylalkohol wird Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Dann wird unter dauerndem Durchleiten von Chlorwasserstoff 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Wasser fällt ein Geflecht sehr dünner, langer Nadeln, die im Aussehen an Glaswolle erinnern. Die Substanz riecht zwiebelartig und behält diesen Geruch auch beim Trocknen im Vakuum bei 60°, sowie nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei. Schmp. 107—108°.

4,723 mg gaben 7,140 mg CO_2 und 1,320 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_5FS$:		Gefunden:
C	41,02	41,23 %
H	3,02	3,13 „

[1]) Steward, Journ. Chem. Soc. **121**, 1986 (1922).
[2]) Ber. **42**, 3480 (1909).

Zur Technik der Tanninfabrikation

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 10. Juni 1927)

Die Herstellung der verschiedenen Tanninsorten beruht im Prinzip auf einer Extraktion des gerbsäurehaltigen Rohmaterials mit anschließender Verdampfung der Extrakte. Der Arbeitsgang ist einfach und übersichtlich, nur bedarf es genügender Aufsicht und einer richtig gewählten Einteilung der Arbeitszeit.

Als Ausgangsmaterial für die Fabrikation dienen Galläpfel chinesischen und türkischen Ursprungs, Myrobalanen, Knoppern sowie Sumachblätter, die sämtlich vor ihrer Verwendung auf ihren Gerbsäuregehalt untersucht werden. Dieser beträgt für China- und Türkengallen zwischen 52 und 66%, für Myrobalanen und Knoppern 30—40% und bei ventilierten Sumachblättern, d. h. solchen Blättern, die mittels Windsichter vom größten Teil der Stengel befreit sind, etwa 30%. Zur Extraktion werden je nach der Art des Tannins entweder destilliertes Wasser oder denaturierter Alkohol oder Äther oder auch ein Gemisch der beiden letzteren verwendet. Die Vergällung des Alkohols wird bewerkstelligt, indem man zu 1000 Liter davon etwa 25 ccm Tieröl zusetzt, und unterliegt der Kontrolle der Steuerbehörde. Im allgemeinen erreicht man eine Tanninausbeute von 85%, der Alkoholverlust beträgt zwischen 15 und 17%, die Verdunstung von Äther beläuft sich auf 12—13%.

Die gesamte Apparatur für Extraktion und Verdampfung besteht aus Kupfer, teilweise sind die Blasen, besonders die bei der Darstellung der pharmazeutischen Präparate gebrauchten, innen mit einer 5 mm starken Zinnauflage versehen, die Holzbottiche, in denen die Laugen gebleicht werden, sind mit Blei ausgekleidet. Bei Fabrikation mehrerer Arten von Tannin wird

man natürlich auch verschiedene Extraktionsbatterien in Tätigkeit setzen, das gleiche gilt von den Destillationsblasen und sonstigen Hilfsapparaten. Um ein kontinuierliches Arbeiten zu gewährleisten, wird man auch innerhalb des einzelnen Fabrikationsganges mehrere Blasen aufstellen. Aus dem gleichen Grunde werden überall da Sammelbehälter eingeschaltet werden, wo es die Betriebsverhältnisse gerade erfordern. An diejenigen Apparaturen, in denen mit Äther gearbeitet wird, schließt man zweckmäßig zur Verminderung der Verdunstung eine Kataraktanlage an. Sehr empfehlenswert ist ein etagenförmiger Aufbau des Betriebes, da durch eine solche Anordnung ein beträchtlicher Arbeits- und Energieaufwand gespart werden kann. Die Tanks für Alkohol und Äther sind gemäß den gewerbepolizeilichen Bestimmungen in 10 m Abstand vom Fabrikationsgebäude in die Erde eingelassen. Vor seiner Verwendung wird der Äther mittels komprimierten Stickstoffs aus dem Tank nach der Apparatur befördert.

Allgemein ist es notwendig, alle Tanninlösungen so schnell wie möglich einzudampfen, weil während des Konzentrierens leicht Zersetzungen eintreten können, die eine Verdunklung der Laugen und demzufolge eine Braunfärbung des fertigen Produktes nach sich ziehen. Seiner chemischen Natur nach ist das Tannin als Digallussäure, $C_6H_2(OH)_3CO.O.C_6H_2(OH)_2COOH$, aufzufassen, jedoch ist seine Molekulargröße unbekannt. Es reagiert sauer und bildet mit Eisenoxydsalzen tiefblaue Färbungen, daher muß im Fabrikationsgang jede Berührung der Lösungen mit Eisenteilen streng vermieden werden; auch das verwendete Wasser muß vollkommen eisenfrei sein. Durch Eiweiß und Leim werden Tanninlösungen gefällt, und diese Eigenschaft dient zur maßanalytischen Bestimmung der gerbstoffhaltigen Drogen.

Die Ermittlung des Gerbsäuregehaltes wird am sichersten nach der von Schröder-Löwenthalschen Methode durchgeführt. Infolge der zweifelhaften Molekulargröße des Tannins kann diese nur relative Resultate liefern, man darf also stets nur gleichartiges Rohmaterial miteinander vergleichen. Sie beruht auf der Oxydation der Gerbstoffe mittels Kaliumpermanganatlösung unter Anwendung von Indigotin als Indicator. In den Auszügen der Drogen sind noch andere Extraktivstoffe

vorhanden, die ebenfalls mit oxydiert werden und bei der Berechnung berücksichtigt werden müssen. Das geschieht dadurch, daß man der Lösung die Gerbstoffe durch Filtration über Hautpulver entzieht und diese Stoffe allein titriert. Da Indigotin zu seiner Oxydation gleichfalls Kaliumpermanganat verbraucht, so muß dessen Wirkungswert vorher auch bestimmt werden. Die Permanganatlösung wird zur Feststellung des Titers gegen reines Tannin eingestellt. Alle Einzelheiten findet man eingehend in dem Heft: Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel und Gerbstoffauszüge. Von Prof. Dr. Johannes Paessler. Es erübrigt sich deshalb, an dieser Stelle das Verfahren zu erörtern, nur soll nachstehend noch der Gerbsäuregehalt der einzelnen Tanninsorten angegeben sein, wie er danach gefunden wird.

Alkoholtannin aus Chinagallen	80 % Gerbsäure
„ „ Türkengallen	75—80 % „
„ „ Myrobalanen	55 % „
Alkohol-Äthertannin aus Chinagallen . .	85 „ „
„ „ Türkengallen .	80 „ „
„ „ gesiebten Chinagallen D.A.B. 6 Ware	90 „ „
Schaumtannin	90 „ „
Wassertannin aus Chinagallen	76—80 % „
„ „ Türkengallen	75 % „
„ „ Myrobalanen	55 „ „
„ „ Sumach	55 „ „
Wasser-Alkoholtannin	90 „ „

Nachdem der Gerbstoffgehalt des Rohmaterials festgestellt ist, wird dieses, soweit es sich um Gallen, Knoppern oder Myrobalanen handelt, zerkleinert. Das geschieht in einer Mühle zwischen zwei geriffelten Walzen aus Bronze von 20 cm Durchmesser und 1 m Länge; dabei werden die Drogen in Stücke von 5—10 mm zerquetscht. Der aus dem Innern derselben fallende Staub besteht aus den Exkrementen des Insekts und enthält keinen Gerbstoff, wird aber der Einfachheit halber mit verarbeitet. Zur Entfernung aller etwa noch vorhandenen Eisenteile passiert das Mahlgut ein magnetisches Kraftfeld von 50 cm Länge und 80 cm Breite. Durch ein Sieb von 1,8—2 mm Maschenweite werden die gröberen von den feineren Teilen getrennt; der Durchschlag (mit dem tanninfreien Staub) wird für technische

Ware, die auf dem Sieb zurückbleibenden Partien auf Tannin für die Pharmazie verarbeitet.

Tannin für die Technik

1. Alkoholtannine

Die Darstellung läßt sich am besten an der Hand der Apparaturskizze (Fig. 1) verfolgen, die zur Vereinfachung nur schematisch wiedergegeben ist. Die Auslaugung der gerbstoffhaltigen Drogen geht in einer Extraktionsbatterie von mehreren Zylindern (b_{1-12}) vor sich, deren Anzahl verschieden sein kann. Um keine Unterbrechungen eintreten zu lassen, wird man die Zahl der Zylinder nicht zu gering wählen, es werden also wenigstens 12 Einheiten beschickt werden müssen. Als Unterlage für das Extraktionsmaterial auf den Siebböden nimmt man Stroh oder Holzwolle. Jeder Zylinder faßt 1 cbm und wird mit ungefähr 300 kg Drogenmehl gefüllt, zu dessen Auflockerung Strohschichten eingelagert werden. Mittels einer Zentrifugalpumpe aus Bronze (i) wird denaturierter Spiritus aus einem Tank (h) nach dem Reservoir (a) befördert und von hier nach der Batterie abgelassen. Man füllt zunächst nur den ersten Zylinder (b_1), läßt 3—4 Stunden stehen, und wenn die Lauge ein spezifisches Gewicht von 5—7° Bé aufweist, wird sie nach einem der drei Standgefäße (c_{1-3}) geleitet. Über den Inhalt des ersten Zylinders wird wieder Spiritus gegeben, dann wird dieser mittels Preßluft nach dem zweiten Zylinder gedrückt und der erste wieder aufgefüllt. Nach weiteren 3 bis 4 Stunden wird die Lauge mit 5—7° Bé aus dem dritten Zylinder abgelassen, die Lösung aus dem ersten über den zweiten hinweg nach dem dritten Zylinder gebracht und die beiden ersten wieder mit Alkohol beschickt. Diese Art der Auslaugung wird fortgesetzt bis zum letzten Zylinder (b_{12}), der seinerseits wieder mit dem ersten zusammengeschaltet werden kann. Auf diese Weise wird die Droge in dem ersten Zylinder zuerst ausgelaugt sein; die Extraktion ist als beendet anzusehen, wenn der Rückstand nur noch 3—4% Gerbsäure enthält (Untersuchung nach Paessler). Dann wird Sprühdampf darüber geblasen und dadurch der zurückgehaltene Spiritus ausgetrieben, der im Kühler (v) kondensiert und im Tank (k)

aufgefangen wird, von wo er zur Rektifizierung nach einem Kolonnenapparat gepumpt werden kann. Der betreffende Zylinder wird nun aus dem Fabrikationsgang ausgeschaltet und neu gefüllt.

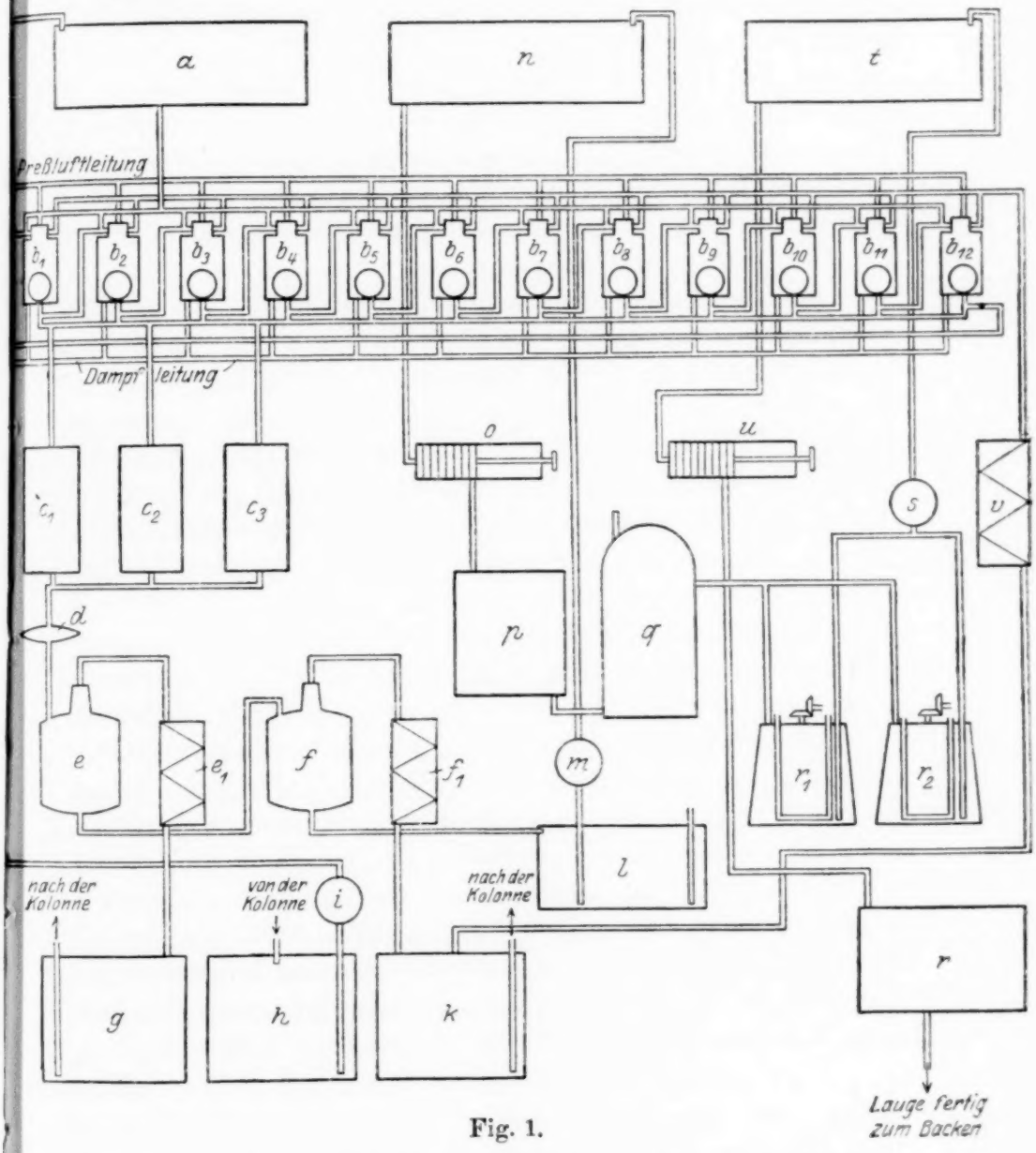


Fig. 1.

Aus den Standgefäßen fließt die Lauge durch ein Sieb (*d*) nach einer mit Manteldampf heizbaren Destillationsblase (*e*) von 2—$2^1/_2$ cbm Inhalt, und darin wird die Hauptmenge des

Alkohols abgetrieben, die in einem Kühler (e_1) kondensiert wird und nach einem Tank (g) läuft. Sobald das Destillat ein spezifisches Gewicht von 0,950 = 40 Volumprozent erreicht hat, wird der Inhalt der Blase mit destilliertem Wasser versetzt und das Gemisch nach einer ebenfalls durch Manteldampf heizbaren Vakuumblase (f) gezogen. Daraus werden die letzten Anteile des Alkohols abdestilliert und durch einen Kühler (f_1) nach dem Behälter (k) geleitet, in dem sie zur Rektifizierung gesammelt werden. Der Blasenrückstand wird auf 10—12° Bé eingedampft und nach dem Entharzungskasten (l) abgelassen. Für eine weitere glatte Verarbeitung ist es wesentlich, daß die Lauge nicht zu dick wird.

In dem Entharzungskasten, dessen Größe den Betriebsverhältnissen angepaßt ist, mindestens aber 1 cbm beträgt, wird die Flüssigkeit durch Einleiten von direktem Dampf auf 70° erwärmt und der Abkühlung überlassen, wobei sich die harzigen Bestandteile an der Oberfläche ausscheiden und mit einem Schöpfsieb leicht entfernt werden können. Die von der Hauptmenge des Harzes befreite Lösung wird durch die Zentrifugalpumpe (m) nach einem möglichst hoch aufgestellten Bassin (n) befördert und unter Ausnutzung des natürlichen Gefälles zur Beseitigung der letzten Harzteilchen durch eine Filterpresse von 6—8 Kammern (o) gedrückt. Sie läuft nach einem Sammelkasten (p) und von hier aus nach dem Vakuumverdampfer (q).

Dieser kann verschiedener Konstruktion sein, auf alle Fälle wird er von einer Spezialfirma geliefert werden. Die Behandlung der Laugen in einem solchen Apparat ist der Verarbeitung in einer gewöhnlichen Vakuumblase vorzuziehen, weil das Eindampfen darin viel schneller von statten geht und dadurch eine eventuelle Dunkelfärbung vermieden wird. Sobald man ein spezifisches Gewicht von 20° Bé im warmen Zustand gleich 22—23° Bé in der Kälte erreicht hat, läßt man die Lauge zum Bleichen nach den Holzbottichen (r_{1-2}) laufen.

Diese sind mit Blei ausgekleidet und mit Rührwerken versehen, auf den Böden befinden sich bleierne Heizschlangen. Das Bleichen führt man in der Weise aus, daß man die Lösung erwärmt, 1% Zinkstaub zusetzt, eine Stunde lang rührt und nach weiterem Zusatz von 2% Oxalsäure nochmals eine Stunde in kräftiger Bewegung hält. Dann wird das Gemisch mittels

einer Pumpe (*s*) nach einem hoch gelegenen Behälter (*t*) gedrückt und wieder vermöge des natürlichen Gefälles durch eine Filterpresse (*u*) gegeben, in der es vom Zink befreit wird.

Das ablaufende klare Filtrat wird in einem Sammelbassin (*w*) aufgefangen und bei möglichst hohem Vakuum gebacken, d. h. trocken gedampft. Man kann dies in gewöhnlichen Vakuumtrockenschränken vornehmen, besser und schneller aber kann man mit einem Vakuumwalzentrockner arbeiten. Das von den Blechen oder der Trockenwalze abgekratzte Tannin wird dann in einem Kollergang gemahlen, gesiebt und in einer Trommelmühle mit Dextrin oder Bittersalz auf den gewünschten Prozentgehalt eingestellt.

2. Alkohol-Äthertannine

Benutzt man statt des Alkohols zur Extraktion ein Gemisch von Alkohol und Äther im Verhältnis 1 : 1, so erhält man hochwertigere Präparate. Die ganze Fabrikation wird genau wie bei den Alkoholtanninen gehandhabt, jedoch wird der Anschluß an eine Kataraktanlage zur Herabsetzung der Ätherverdunstung zu empfehlen sein.

3. Wassertannine

Analog der Extraktion der Alkoholtannine verläuft die Darstellung der Wassertannine. Es wird also auch hier jeweilig nach dem ersten Auszug die Lauge nach dem nächstfolgenden Zylinder gedrückt. Man arbeitet zunächst mit kaltem destillierten Wasser, allmählich wird mittels Vorwärmer dessen Temperatur auf 70—80° gesteigert. Einen Aufguß läßt man 2—3 Stunden wirken, und wenn die Lösung 4—5° Bé spindelt, wird sie nach einem Standgefäß abgelassen. Der Zweckmäßigkeit wegen wird man auch für Wasserextraktionen wenigstens 12 Zylinder zusammenschalten, überhaupt ist im Prinzip die Apparatur die gleiche wie für die Herstellung von Alkoholtanninen. Die Auslaugung wird so lange fortgesetzt, bis dieses nur noch 2—2,5% Gerbsäure hat (Untersuchung nach Paessler), und dann der betreffende Zylinder neu beschickt.

Da durch Wasser keine harzigen Bestandteile mit gelöst werden, so ist eine Entharzung auch nicht erforderlich, und die Lauge kann gleich nach dem Vakuumverdampfer gezogen

werden. Darin wird sie bis auf ein spezifisches Gewicht von 20° Bé in der Wärme eingeengt und gelangt nun nach den mit Blei ausgelegten Holzbottichen, in denen sie unter den bekannten Bedingungen gebleicht wird. Dann pumpt man das Gemisch nach einem hoch gelegenen Kasten und klärt durch eine Filterpresse. Das Backen, Mahlen, Sieben und Einstellen wird in der angegebenen Weise gehandhabt.

4. Wasser-Alkoholtannine

Durch Alkoholextraktion von fertig hergestellten Wassertanninen erhält man ein um 10—15 % gerbsäurereicheres Tannin. Zur Darstellung desselben werden in einem kupfernen Behälter 150 kg Wassertannin mit 800—900 Liter Alkohol 36 Stunden lang digeriert; dann wird abgesaugt und das Filtrat nach einer Destillierblase gebracht, in der die Hauptmenge des Alkohols in der bekannten Weise abgetrieben und durch Wasserzusatz ergänzt wird. Im Vakuum wird der restliche Alkohol abdestilliert und die Lauge auf 20° Bé eingeengt. Das Backen, Mahlen und Einstellen geschieht wie bereits erörtert.

5. Sumachtannin

Sumachblätter werden in einer Extraktionsbatterie in ähnlicher Weise ausgezogen wie Gallenmehl. Zunächst extrahiert man mit kaltem Wasser und steigert langsam die Temperatur mittels Vorwärmer bis auf 70°; höher darf man nicht erhitzen, da sonst unlösliche Bestandteile mitgerissen werden. Es werden aber nicht sämtliche Zylinder mit warmem Wasser behandelt, z. B. bei einer Batterie von 12 Zylindern wird der Inhalt der letzten vier nur kalt extrahiert. Man erhält dadurch zwar eine etwas geringere Ausbeute, verbessert aber andererseits die Qualität der Ware. Wenn ein spezifisches Gewicht von 6° Bé erreicht ist, wird die Lauge des betreffenden Zylinders nach einem Standgefäß abgelassen; die Extraktion ist beendet, wenn die Droge nur noch 1,5 % Gerbsäure enthält. Ohne jede Filtration wird die Lösung dann nach einem Vakuumverdampfer gezogen und darin bis auf ein spezifisches Gewicht von 24° Bé in der Wärme eingedampft, um dann nach den Bleichungsbottichen abgelassen zu werden. In diesen wird sie unter

kräftigem Rühren 3 Stunden lang entweder durch Zusatz von 2% einer 38 grädigen Natriumbisulfitlauge oder durch Zugabe von 2% Chromalaun je nach Wahl gebleicht. Diese Form der Bleichung ist die bei Sumachtannin übliche, selbstverständlich schließt sie die Behandlung mit Oxalsäure und Zink nicht aus. Nach der Klärung mittels Filterpresse wird sie weiter verarbeitet wie die übrigen Tanninsorten.

Häufig verwendet man in der Praxis den Sumachextrakt direkt. Zur Fertigstellung desselben läßt man nach dem Bleichen absitzen, hebert ab und stellt den Extrakt auf den gewünschten Gerbsäuregehalt ein. Handelsüblich ist eine Ware von 21,5° Bé = 25% Gerbsäure und eine solche von 25° Bé = 32% Gerbsäure.

6. Nadeltannine

Eine besondere, in ihrer äußeren Form abweichende Art des Tannins bilden die sogenannten Nadeltannine. Wie der

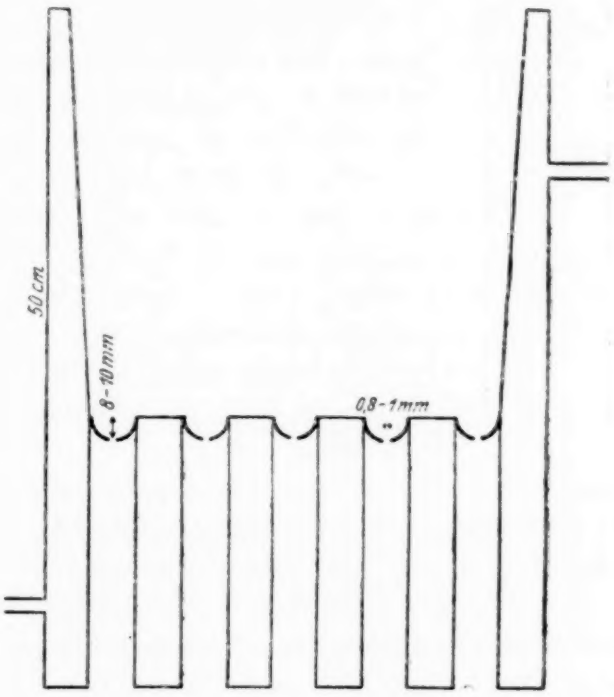


Fig. 2.

Name andeutet, besteht das Präparat aus feinen Nädelchen, die mit dem zu ihrer Darstellung verwendeten Tannin natür-

lich chemisch vollkommen identisch sind. Zur Darstellung wird eine Tanninlauge je nach Wahl in einer verzinnten Vakuumblase mit Manteldampf, Heizschlange und Rührwerk bei hohem Vakuum möglichst schnell und so lange eingedampft, bis sie höchstens noch 9—9,5% Wasser enthält (Wasserbestimmung durch Trocknung im Vakuum). Dann wird der sirupöse Rückstand in einen Spinnapparat (Fig. 2) gegossen. Dies ist ein mit etwa 50 Düsen von 0,8—1,0 mm Durchmesser ausgestatteter, durch Doppelwand heizbarer Topf von 50 cm Höhe und 40 cm Breite, aus dem der Sirup durch einen 18—20 m langen, mit Papier ausgeklebten und durch Dampfheizung erwärmten Schacht von 2,5 m lichter Weite (Fig. 3) langsam in Fäden hinunterläuft. Die Düsen des Spinnapparates müssen so angeordnet sein, daß der austretende Faden nicht gleich ins Freie gelangt, sondern eine kurze Strecke (15—20 cm) von dem heißen Mantel umgeben ist, damit er nicht zu schnell erstarrt und die Düsen verstopft. Am anderen Ende des Schachtes werden die bereits angetrockneten Fäden von einem Laufband aufgenommen und nach Lufttrocknung gesiebt.

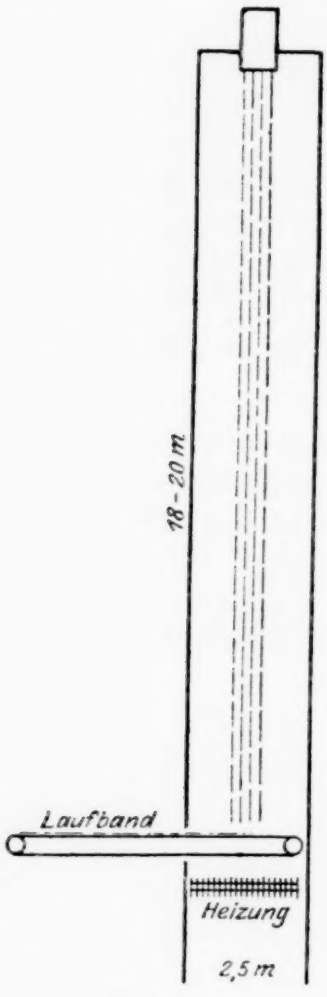


Fig. 3.

Tannin für die Pharmazie

1. Pharmakopöeware

Für die Herstellung des Pharmakopöetannins werden nur chinesische Galläpfel verarbeitet, und zwar verwendet man die beim Sieben des Gallenmehles zurückbleibenden gröberen Anteile. Die Extraktionsmethode ist dieselbe wie für Alkoholtannine, desgleichen auch die Apparatur. Als Extraktionsmittel dient ein Gemisch von Alkohol und Äther im Ver-

hältnis 1:4 (spezifisches Gewicht = 0,740). Für jeden Aufguß pro Zylinder rechnet man 3—4 Stunden, die Extraktion ist beendet, wenn die abfließende Lauge einen helleren Farbton gegenüber dem vorhergehenden Auszug zeigt und der Gerbsäuregehalt der ausgelaugten Gallen auf 3—4 % zurückgegangen ist.

Nach dem Abdestillieren des Äthers und der Hauptmenge des Alkohols bis zum spezifischen Gewicht von 0,950 wird destilliertes Wasser zugesetzt und im Vakuum auf 13—15° Bé eingedampft. Bei der Entharzung, die nach dem bekannten Verfahren durchgeführt wird, fügt man 1 % Oxalsäure zu, manchmal wird sich zur Abscheidung von gelöstem Zink noch ein Zusatz von 0,01 % Ferrocyankalium nötig machen. Wenn das Gemisch erkaltet und das Harz abgeschöpft ist, wird die Lösung über ein hoch gelegenes Gefäß durch eine Filterpresse gedrückt.

Die jetzt 12—13° Bé spindelnde Lauge wird in einem Reservoir aufgefangen und direkt im Vakuum behandelt. Eine Bleichung ist in Anbetracht der Verarbeitung des ausgewählten Gallenmehls nicht nötig. In einer mit Zinnauflage versehenen Vakuumblase, die sowohl durch Manteldampf wie durch Heizschlange erwärmt werden kann und mit Rührwerk versehen ist, wird die Lauge unter kräftigem Rühren möglichst schnell auf 18—20° Bé konzentriert und dann gebacken. Die im Kollergang gemahlene und gesiebte Ware entspricht den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches.

2. Schaumtannin

Das Ausgangsmaterial für diese reinste und spezifisch leichteste Tanninart ist die entharzte Lauge des Pharmakopöetannins. Zunächst wird diese noch der Bleichung unterworfen, und zwar werden der Reihe nach zugesetzt 1 % Oxalsäure, 0,1 % Zinkstaub, 0,03 % Ferrocyankalium und 1 % einer wäßrigen, 5 prozent. Lösung von schwefliger Säure. Nachdem die Flüssigkeit eine Filterpresse passiert hat, wird sie möglichst schnell unter Anwendung von Mantel- und Schlangendampf und gleichzeitigem Durchrühren im Vakuum auf 20° Bé eingeengt und nach dem Ablassen vollkommen abgekühlt.

500 kg dieser erkalteten Lauge werden mit 250 kg Äther überschichtet und 4—5 Stunden lang geschüttelt. Der Fabri-

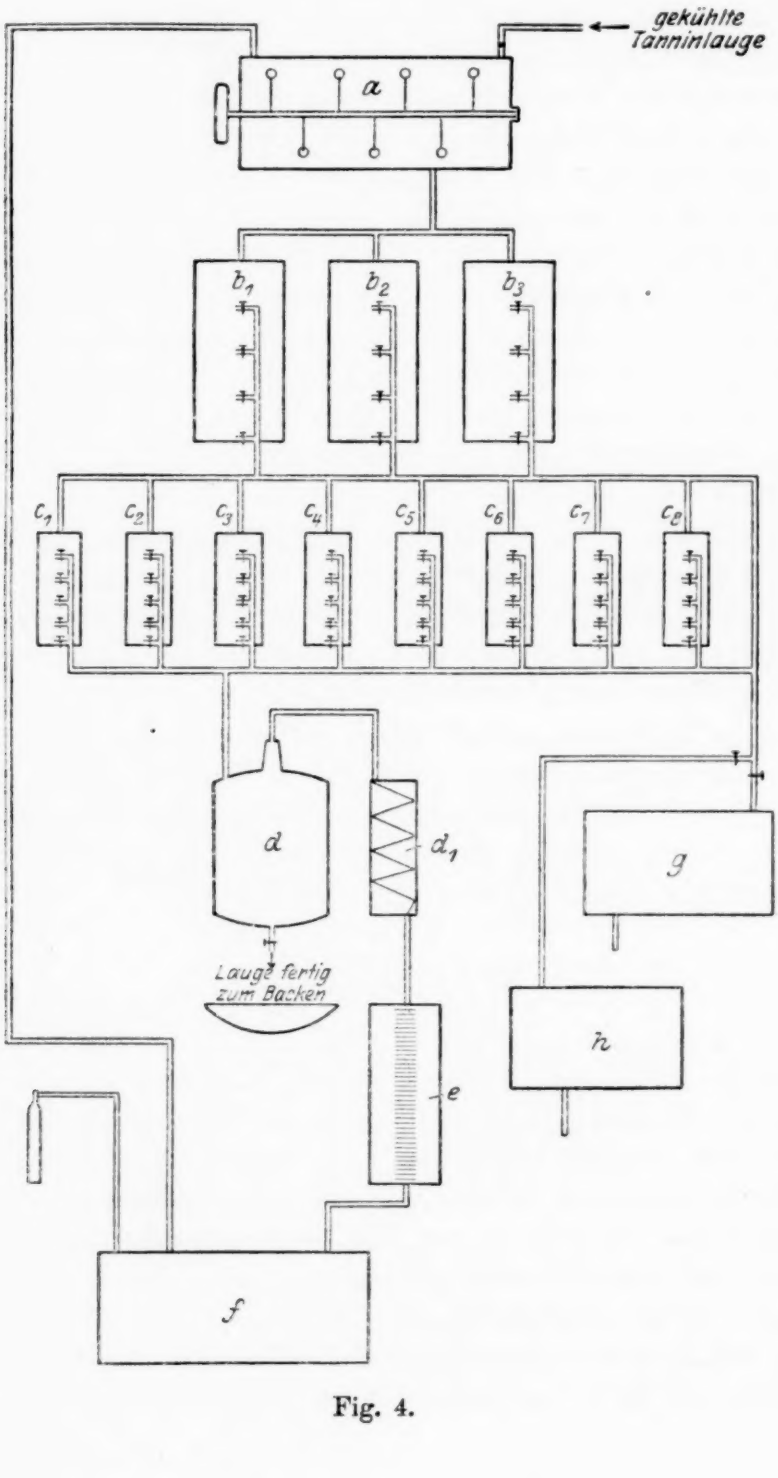


Fig. 4.

kationsgang kann an der Hand der schematischen Apparaturskizze (Fig. 4) verfolgt werden, wonach sich die Ätherbehandlung in einem Behälter von $2^1/_2$—3 cbm Inhalt mit Rührwerk (*a*) vollzieht. Dieses macht etwa 160 Touren pro Minute und läuft zur vollkommenen Durcharbeitung der Flüssigkeitsschichten um eine horizontale Achse, arbeitet also vertikal. Das Gemisch wird dann nach den Standgefäßen (b_{1-3}) abgelassen, in welchen sich drei verschiedene Flüssigkeitsschichten voneinander trennen. Die unterste ist dunkel gefärbt und enthält in der Hauptsache Gallussäure, sie kann zur Herstellung von technischen Alkoholtanninen mit verwendet werden. Aus der obersten Schicht wird durch Mischen mit Pharmakopöetanninlauge im Verhältnis 1 : 2 technisches Alkoholtannin gewonnen, zur Aufnahme dieser Abfallaugen dienen die Laugenkästen (*g* und *h*). Von diesen beiden wird die mittlere Schicht durch langsames Ablassen mittels der seitlich angebrachten Hähne abgeschieden und nach den tiefer gelegenen kleineren 8 Standgefäßen (c_{1-8}) geleitet. Darin bildet sich nach nochmaliger Klärung noch ein geringer Bodensatz von Gallussäurelösung, die mit der bereits abgetrennten gleichartigen Flüssigkeit vereinigt wird.

Die ätherische Tanninlösung läuft nach einer Blase (*d*), worin der Äther abdestilliert und zur Kontrolle des Verdunstungsverlustes in einem graduierten Standgefäß (*e*) aufgefangen wird, bevor er nach dem Tank (*f*) zurückgelangt. Mittels eines Pinsels oder besser Streichapparates wird der abgelassene sirupöse Rückstand auf Zinkbleche gebracht und in einem flachen, mit Dampfschlange heizbaren Holzkasten gebacken, wo er sich innerhalb 5 Minuten zu einer schaumigen Masse aufbläht, die leicht abgekratzt und gesiebt werden kann.

Betreffs der monatlichen Leistungen sei allgemein noch folgendes bemerkt. Mit einer Batterie von 12 Zylindern kann bei durchlaufender Arbeitszeit eine Monatsproduktion von 4000 kg Tannin erreicht werden. Da nun bei der Eigenart des Betriebes die Arbeitsleistungen der mit der Herstellung der verschiedenen Sorten beschäftigten Personen sich infolge der teilweisen Parallelarbeit nicht scharf trennen lassen, so würde die Angabe einer Arbeiterzahl für jede Marke kein richtiges

Bild ergeben. Nachstehend sei deshalb nur die zur Fabrikation von je 1000 kg der verschiedenen Tannine erforderliche Zahl von Arbeitsstunden angeführt.

1000 kg	Alkoholtannin	erfordern	190	Arbeitsstunden
„	Alkohol-Äthertannin	„	195	„
„	Wassertannin	„	135	„
„	Sumachtannin	„	135	„
„	Nadeltannin	„	330	„
„	Pharmakopöetannin	„	220	„
„	Schaumtannin	„	1420	„

Mitteilungen aus dem Pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig

Über mittels 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd ausgeführte Chinolinsynthesen und über ein aus diesem Aldehyde entstehendes Kondensationsprodukt

Von

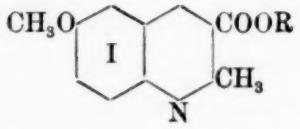
J. Tröger und **C. Cohaus**

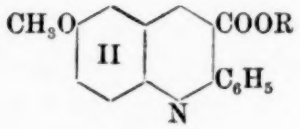
(Eingegangen am 22. Juli 1927)

Zu diesem bereits von J. Tröger und H. Fromm[1]) kurz beschriebenen Aminoaldehyde gelangt man, wenn der 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in Form seiner Natriumbisulfitverbindung mit Ferrosulfat und Alkalicarbonat reduziert wird. Dieser Nitroaldehyd wurde aus technischem m-Oxybenzaldehyd durch Nitrieren nach R. Pschorr[2]) gewonnen und nach seiner Trennung von den Isomeren nach Fr. A. Mason[3]) mittels Methylsulfat in einer Lösung von Natronlauge bei 40° methyliert. Auf diese Weise gelangt man glatter als mit Jodmethyl und Natriumalkoholat zu dem bei 83° schmelzenden 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd, dessen Reduktion zu dem gewünschten 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd führt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, von diesem Aldehyde, der bisher nur in geringer Menge zur Bereitung einiger Derivate gedient hatte, größere Mengen zu bereiten, um seine Eigenschaften eingehender untersuchen und seine Kondensationsfähigkeit prüfen zu können. Er konnte als ein öliges, höchst unbeständiges, aber sehr reaktionsfähiges Produkt erhalten werden. Den freien Aminoaldehyd in analysenreiner Form zu erhalten, ist bislang noch nicht geglückt, da er beim Abdunsten des Lösungsmittels eine

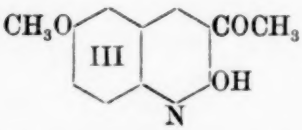
[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 217 (1925).
[2]) Ber. **34**, 4000 (1901).
[3]) Journ. Chem. Soc. **127**, 1195 (1925).

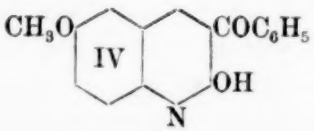
mehr oder minder rasch verlaufende Veränderung erfährt, die meist zu einem Kondensationsprodukte führt. Daß es sich in dem öligen Reaktionsprodukte tatsächlich um den gewünschten Aminoaldehyd handelt, wird einerseits durch die Analysen des von J. Tröger und H. Fromm (a. a. O.) beschriebenen Chlorhydrats und Phenylhydrazons, andererseits durch die Analyse der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Acetylverbindnng bewiesen. Bei den mit dem Aminoaldehyd angestellten Kondensationsversuchen sind Verbindungen mit diesem zur Reaktion gebracht worden, die 1. CO und CH_2.COOR; 2. CH_2 und CN; 3. CO und CH_2.CN und 4. CN und CH_2.COOR benachbart enthielten. Bei den Umsetzungen nach 1., die mit Acetessigester und Benzoylessigester ausgeführt sind, können die Gruppen CO und CH_2 bzw. CH_2 und COOR in Reaktion treten, je nachdem man die Kondensation in alkoholisch-alkalischer Lösung oder ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator durchführt. Im ersteren Falle erhält man den p-Methoxychinaldin-β-carbonsäureester (I) und den α-Phenyl-p-methoxychinolin-β-carbonsäureester (II). Reagieren Aminoaldehyd und genannte





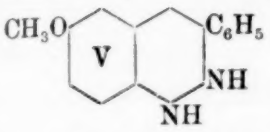
Ester ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator unter Druck, so entstehen β-Acetyl-p-methoxycarbostyril (III) und β-Benzoyl-p-methoxycarbostyril (IV).

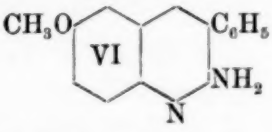


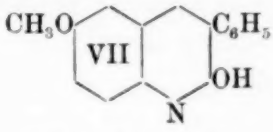


Zu den Umsetzungen nach 2. dienten Benzylcyanid, p-Brombenzolsulfonacetonitril und Malonitril. Hierbei tritt zwischen der CHO-Gruppe des Aminoaldehyds und der CH_2-Gruppe dieser Verbindungen eine Kondensation unter Wasseraustritt ein, während die CN-Gruppe eins oder beide H-Atome der NH_2-Gruppe des Aminoaldehyds aufnimmt und in α-Stellung eine NH- oder NH_2-Gruppe erzeugt, so daß man tautomere Formeln annehmen kann. Mit Benzylcyanid erhält man die

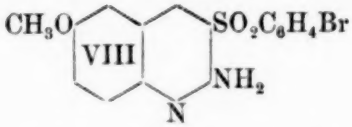
tautomeren Verbindungen V und VI, die durch salpetrige Säure in β-Phenyl-p-methoxycarbostyril übergehen.

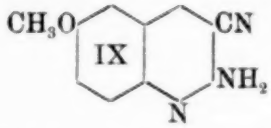




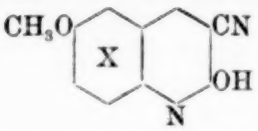


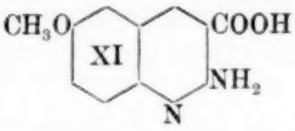
Mit p-Brombenzolsulfonacetonitril setzt sich der Aminoaldehyd zu Verbindung (VIII), mit Malonitril zu Verbindung (IX)





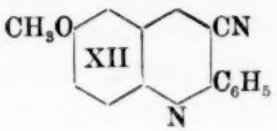
um, die gleichfalls Tautomerie zeigen können. Das mit Malonitril erhaltene α-Amino-β-cyan-p-methoxychinolin läßt sich mit salpetriger Säure in β-Cyan-p-methoxycarbostyril (X), durch Verseifen der CN-Gruppe in α-Amino-p-methoxychinolin-β-carbonsäure (XI) überführen. In der Verbindung (XI) ist





die Aminogruppe mittels salpetriger Säure gegen OH auszutauschen. In all den Verbindungen, die nach dem Schema 2 entstehen und NH_2 in α-Stellung aufweisen, ist diese NH_2-Gruppe durch starke Reduktion mit Zinn und Salzsäure als Ammoniak abspaltbar. Bei der Verbindung (VIII) gelingt es auch, die β-ständige SO_2R-Gruppe reduzierend abzuspalten.

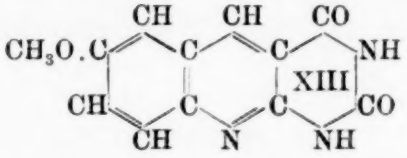
Die Umsetzung zwischen ω-Cyanacetophenon und dem Aminoaldehyd liefert ein Beispiel für die unter 3. angegebene Reaktion. In diesem Falle reagieren von dem Keton nur die Gruppen CH_2 und CO, während es nicht möglich war, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die CH_2- und die CN-Gruppe zur Reaktion zu bringen. Hieraus kann man schließen, daß beim Chinolinringschluß die CO-Gruppe rascher als die CN-Gruppe reagiert. Bei der genannten Umsetzung entstand α-Phenyl-β-cyan-p-methoxychinolin (Formel XII), das bei Ver-



seifung der Cyangruppe die α-Phenyl-p-methoxychinolin-β-carbonsäure liefert, dieselbe Säure, die man beim Verseifen des Esters (II) erhält.

Ein Beispiel für eine Reaktion nach 4. bietet die Einwirkung von Cyanessigester auf den Aminoaldehyd. Bei dieser Umsetzung reagieren CH_2 und COOR, nicht aber CN, es entsteht das bereits angeführte α-Oxy-β-cyan-p-methoxychinolin (X), dessen Verseifung zu der α-Oxy-p-methoxychinolin-β-carbonsäure führt, deren Silbersalz 2 Atome Ag aufweist, so daß man annehmen muß, daß sowohl das H vom Carboxyl als auch das H vom Hydroxyl durch Silber ersetzbar sind.

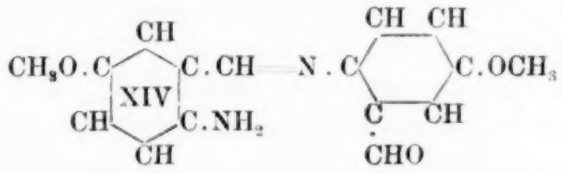
Während die bisher genannten Umsetzungen Chinolinderivate lieferten, die einen Benzol- und einen Pyridinring aufweisen, führte schließlich die Umsetzung des Aminoaldehyds mit Barbitursäure, deren CH_2- und CO-Gruppe mit der CHO- und NH_2-Gruppe des Aminoaldehyds reagieren, zum p-Methoxy-2, 4-diketo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-1, 3-chinolindiazin (XIII). Es

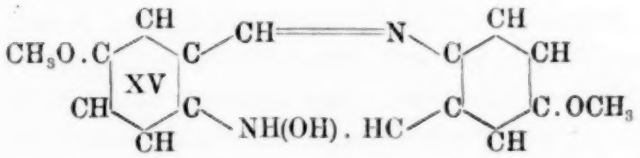


handelt sich in diesem Pyrimidinderivat, das noch einen methoxylhaltigen Benzolkern enthält, um eine tautomere Verbindung, da sie zur Salzbildung befähigt ist, so daß man mit einer Wanderung der H-Atome von der NH- zur CO-Gruppe rechnen muß. Bei dieser Salzbildung ist es auffallend, daß nur 1 und nicht 2 H-Atome ersetzbar sind, was durch die Bildung eines Mononatrium- und eines Monosilbersalzes erkannt wurde. Erhitzt man das Diazinderivat mit Natronlauge im Rohr auf 200°, so zerfällt es in NH_3, CO_2 und α-Oxy-p-methoxychinolin-β-carbonsäure, die durch Verseifung des β-Cyan-p-methoxycarbostyrils (X), ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure aus α-Amino-p-methoxychinolin-β-carbonsäure (XI) und auch direkt durch Kondensation des 6-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Malonsäure entsteht. Das früher genannte Chinolindiazin besitzt keinen basischen Charakter, es löst sich zwar beim anhaltenden Kochen mit konzentrierter Salzsäure, bildet aber kein Chlorhydrat, sondern krystallisiert

unverändert aus dieser Lösung wieder aus. Ein Versuch, in dem Chinolindiazin die CO- bzw. C(OH)-Gruppen mit PCl_5 in Reaktion zu bringen, gelang nicht, sondern lieferte, auch als $POCl_3$ als Lösungsmittel versucht wurde, nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Wie schon angedeutet, gelang es nicht, den als Ausgangsmaterial zu den angeführten Synthesen benutzten 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd in analysenreiner Form zu erhalten. Der nach Abdunsten des Äthers aus der gut getrockneten ätherischen Lösung erhaltene dickölige Aldehyd scheidet meist mehr oder minder rasch ein eigelbes festes Produkt ab, das entweder in heißem Alkohol löslich ist und dessen Lösung dann die Eigenschaften des frisch bereiteten Aminoaldehyds zeigt, oder das eigelbe feste Produkt erweist sich in heißem Alkohol als unlöslich und bildet ein Kondensationsprodukt des ursprünglichen Aldehyds. Für ein solches, das, wie die Analyse lehrt, aus 2 Mol. Aldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist, kann man entweder eine Formel mit offener Kette (XIV) oder eine Ringverbindung (XV) annehmen.





In den eigelben festen, in heißem Alkohol löslichen Umwandlungsprodukten des freien Aminoaldehyds muß die Bindung eine viel lockere innerhalb der Aldehydmoleküle sein, da schon Erhitzen mit Alkohol solche Produkte wieder spaltet. Hingegen gelingt eine solche Aufspaltung auch bei dem in heißem Alkohol unlöslichen Kondensationsprodukte beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure. Was die Veranlassung zu der Umwandlung des freien öligen Aminoaldehyds in diese festen Produkte ist, hat bisher noch nicht ermittelt werden können. Meist trat diese Veränderung beim Stehen alkoho-

lischer Lösungen ein, doch scheint diese Umwandlung weder durch Licht, noch durch Wärme auffallend begünstigt zu werden.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente technischer m-Oxybenzaldehyd, dessen Nitrierung nach R. Pschorr (a. a. O.) erfolgte. Eine bessere Ausbeute an Nitrierungsprodukt erzielt man nach dieser Methode, wenn man einen Teil m-Oxybenzaldehyd nach und nach unter Anwendung einer mechanischen Rührvorrichtung zu 10 Tln. Salpetersäure (1,17) bei 35—45° fließen läßt. Aus 100 g Aldehyd konnten so 115 g des Nitroaldehydgemisches gewonnen werden. Die Trennung der isomeren Nitro-m-oxybenzaldehyde erfolgte nach Friedländer und Schenk[1]) unter Anwendung von Benzol bzw. Wasser als Trennungsmittel. Der schließlich aus Wasser über 50° auskrystallisierte Anteil war reiner 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd vom Schmp. 166°. Die Methylierung dieses Oxyaldehyds geschah nach Fr. A. Mason (a. a. O.) und lieferte den bei 83° schmelzenden 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd.

6-Amino-3-methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)COH$. Die Reduktion des entsprechenden Nitroaldehyds zu genanntem Aminoaldehyd erfolgte im wesentlichen nach den früheren Angaben von J. Tröger und H. Fromm (a. a. O.). Zu einer siedend heißen Lösung von 150 g Ferrosulfat in 700 ccm Wasser, die mit einer Lösung von 13,5 g 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in 30 ccm Wasser und einer entsprechenden Menge Natriumbisulfit versetzt war, gibt man nach und nach eine Sodalösung unter kräftigem Umschütteln und Erwärmen bis zur alkalischen Reaktion zu, kocht das Ganze noch einige Zeit und filtriert die siedend heiße Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Eisenhydroxydniederschlag ab, den Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser nachwaschend. Aus dem grünlichgelben Filtrate, das beim Erkalten infolge der Abscheidung von Öltröpfchen sich trübt, gewinnt man den Aminoaldehyd durch Ausschütteln mit Äther. Die mit Chlorcalcium getrock-

[1]) Ber. 47, 3043 (1914).

nete ätherische Lösung liefert nach Abdunsten des Lösungsmittels den 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd als ein dickflüssiges rotbraunes Öl von zäher Beschaffenheit. Verdunstet man den Äther auf einem Uhrglase, so erhält man einen eigelben Rückstand, der dem bloßen Auge als amorph erscheint, unter der Lupe sich aber als ölig erweist. Bleibt der ölige Aldehyd im offenen Kölbchen mehrere Tage stehen, so bildet er teilweise eine dunkelrote, durchsichtige, spröde, harzige Masse, teilweise ein eigelbes Produkt, die beide beim längeren Erhitzen mit Alkohol mit gelbroter Farbe in Lösung gehen. Eine solche Lösung zeigt den eigenartigen Geruch des frisch bereiteten Aminoaldehyds und gibt auch dessen Reaktionen. So konnte mit einer solchen Lösung z. B. das später beschriebene Kondensationsprodukt mit Barbitursäure gewonnen werden. Da der längere Zeit aufbewahrte Aldehyd erst beim Erhitzen mit Alkohol gelöst wird, während der frisch bereitete Aldehyd bereits in kaltem Alkohol sich löst, so ist entschieden mit einer Veränderung desselben zu rechnen. Auch aus alkoholischen Lösungen des Aminoaldehyds schieden sich nach kürzerem oder längerem Stehen gelbe Produkte ab, die zum Teil in heißem Alkohol löslich waren und deren Lösung die Reaktionen des freien Aminoaldehys zeigte oder in heißem Alkohol unlöslich sind und dann ein Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds darstellen, von dem später noch die Rede sein wird. Soweit sich aus den bisherigen Versuchsreihen schließen läßt, scheint Sonnenlicht die Bildung des in Alkohol unlöslichen Kondensationsproduktes nicht zu fördern. Als eine ätherische Lösung des Aminoaldehyds nach Zugabe von etwas festem, pulverisiertem Chlorzink stehen blieb, trat eine Trübung der Lösung ein, die schließlich zu einem rotbraunen, stark durch Zink verunreinigten Produkte führte. Mit heißem Alkohol konnte dieses wieder in Lösung gebracht werden. Diese Lösung enthielt wieder den freien Aminoaldehyd, wie ein Kondensationsversuch mit Malonitril bewies.

Wenn es aus den angeführten Gründen auch bisher nicht möglich war, den 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, so gelang es doch aus dem öligen Aldehyde eine krystallisierende Acetylverbindung zu erhalten.

6-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_3(OCH_3)(NH.COCH_3)COH$, entsteht, wenn man eine konzentrierte ätherische Lösung des freien Aminoaldehyds nach Zusatz von Essigsäureanhydrid einige Stunden stehen läßt. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden aus viel Alkohol umkrystallisiert und so in Form schöner weißer Nadeln vom Schmp. 187° erhalten.

0,0556 g gaben 3,5 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,25	7,30 %

Die Kondensation des 6-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Acetessigester in alkoholischer alkalischer Lösung führte zum p-Methoxychinaldin-β-carbonsäureäthylester, $C_{14}H_{15}O_3N$ (siehe Formel I). Dieser Ester entstand, als molekulare Mengen von Acetessigester und 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung nach Zugabe von 2—3 Tropfen Natronlauge 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Da hierbei die Abscheidung eines festen Produkts nicht eintrat, wurde der Alkohol verdampft, der ölige Rückstand mit Wasser gewaschen, dann in Säure gelöst, nicht in Reaktion getretener Acetessigester der sauren Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen, hierauf alkalisiert, ausgeäthert und schließlich die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Ausschüttelung durch Abdampfen vom Äther befreit. Der Ester wurde so als ein dunkelbraunes Öl gewonnen und in der üblichen Weise in sein Platindoppelsalz übergeführt.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}O_3N)_2H_2PtCl_6$, gelblich weiße Nadeln, aus verdünnter Salzsäure.

0,1114 g gaben 0,0239 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,76	21,45 %

Erhitzt man äquivalente Mengen von Acetessigester und 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd ohne jedes Lösungsmittel und ohne Katalysator im geschlossenen Rohre im Ölbade 4—5 Stdn. auf 160°, so gelangt man zum

p-Methoxy-β-acetylcarbostyril, $C_{12}H_{11}O_3N$ (Formel III). Der zunächst ölige Rohrinhalt erstarrte beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse, die aus feinen Nadeln bestand und in

Alkohol löslich war. Lange, dünne weiße, bei 297° schmelzende Nadeln aus verdünntem Alkohol.

0,1039 g gaben 0,2520 g CO_2 und 0,0473 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,39	66,15 %
H	5,07	5,09 „

Die Ketonnatur dieser Verbindung wird durch nachstehendes Derivat bewiesen. Phenylhydrazon, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, entsteht aus vorgenanntem Carbostyrilderivat beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Orangegelbe, bei 252° schmelzende Drusen.

0,0876 g gaben 10,1 ccm N bei 21° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,68	13,48 %

α-Phenyl-p-methoxychinolin-β-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{17}O_3N$ (siehe Formel II), erhält man, wenn man äquivalente Mengen von 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Benzoylessigester in alkoholischer Lösung nach Zugabe einiger Tropfen Natronlauge 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Das in Nadeln sich abscheidende Reaktionsprodukt gibt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schöne, gelblich weiße Nadeln vom Schmp. 115°.

I. 0,1143 g gaben 0,3101 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.
II. 0,1043 g „ 3,9 ccm N bei 22° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	74,27	73,99	— %
H	5,53	5,32	— „
N	4,56	—	4,34 „

α-Phenyl-p-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{17}H_{13}O_3N$, wird aus dem entsprechenden Ester erhalten, wenn man diesen einige Stunden mit wäßriger Natronlauge über freier Flamme erhitzt, bis aller Ester gelöst ist, dann mit Wasser verdünnt und schließlich die filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert. Die freie Carbonsäure scheidet sich hierbei in Nadeln aus und wird dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; große, gelblich weiße, bei 232° schmelzende Nadeln.

0,0934 g gaben 0,2502 g CO_2 und 0,0375 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,12	73,06 %
H	4,66	4,49 „

Daß die Säure noch zur Salzbildung befähigt ist, lehrt das nachstehende Platinsalz.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}O_3N)_2 . H_2PtCl_6$, dasselbe scheidet sich aus der salzsauren Lösung der Säure auf Zusatz von Platinchlorid nach einigem Stehen in kleinen gelbweißen Nadeln ab.

0,2145 g gaben 0,0429 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,17	20,00 %

β-Benzoyl-p-methoxycarbostyril, $C_{17}H_{13}O_3N$ (Formel IV), entsteht, wenn 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Benzoylessigester in molekularen Mengen ohne jeden Zusatz im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 160° erhitzt werden. Der nach dem Erkalten fest gewordene krystallinische Rohrinhalt ist in Wasser und in Alkohol unlöslich, kann aber aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig umkrystallisiert werden; gelbe, bei 293° schmelzende Nadeln.

I. 0,0981 g gaben 0,2626 g CO_2 und 0,0401 g H_2O.
II. 0,1321 g „ 5,6 ccm N bei 21° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	73,12	73,01	— %
H	4,66	4,57	— „
N	5,01	—	4,92 „

Phenylhydrazon, $C_{23}H_{19}O_2N_3$, aus vorstehendem Carbostyrilderivat in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin erhalten. Kleine weiße Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 229°.

0,0768 g gaben 7,5 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,38	11,27 %

Die Kondensationsversuche des 6-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit p-Brombenzolsulfonacetonitril, Benzylcyanid und Malonitril lieferten α-Aminochinolinderivate.

α-Amino-β(p)-brombenzolsulfon-p-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}O_3SN_2Br$ (Formel VIII), entsteht, wenn man 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und p-Brombenzolsulfonacetonitril in wenig Alkohol nach Zusatz von 1—2 Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit bereits schied sich aus der Lösung ein Teil des Reaktionsproduktes als amorphe gelbe Masse ab. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man zweckmäßig einige Stunden und krystallisisiert das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt aus wenig Alkohol; gelbe, rechteckige flache, bei 89—90° schmelzende Täfelchen.

I. 0,0938 g gaben 0,1675 g CO_2 und 0,0273 g H_2O.
II. 0,1321 g „ 8 ccm N bei 18° und 753 mm.
III. 0,0938 g „ 0,0444 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	48,86	48,70	—	—	%
H	3,30	3,25	—	—	„
N	7,12	—	7,04	—	„
Br	20,33	—	—	20,18	„

α-Amino-β-phenyl-p-methoxychinolin, $C_{16}H_{14}ON_2$ (Formel VI), wird gewonnen, wenn man 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Benzylcyanid in molekularen Mengen in wenig Alkohol löst und die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach etwa 2 Stunden begann die Abscheidung eines dunkelgelben Produktes, dessen Menge beim Stehenlassen und Erkalten sich vermehrt. Eine weitere Menge des Reaktionsproduktes kann man aus der alkoholischen Mutterlauge gewinnen, wenn man diese abdampft, den sirupartigen rotgelben Rückstand mit heißer Salzsäure aufnimmt, Ungelöstes durch Schütteln mit Äther entzieht und dann den salzsauren Auszug alkalisch macht. Man erhält auf diese Weise eine schmutzig gelbweiße Masse, die durch Lösen in Alkohol, Behandeln der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und vorsichtigen Wasserzusatz gelbe, bei 143° schmelzende Prismen lieferte. Auch der zuerst abgeschiedene Anteil des Reaktionsproduktes gab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

I. 0,0802 g gaben 0,2255 g CO_2 und 0,0397 g H_2O.
II. 0,0832 g „ 8 ccm N bei 22° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	76,80	76,69	— %
H	5,60	5,53	— „
N	11,20	—	11,18 „

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}ON_2.HCl$, scheidet sich aus der Lösung der Base in heißer alkoholischer Salzsäure beim Erkalten in langen weißen Nadeln ab.

0,0986 g gaben 0,0493 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	12,35	12,37 %

α-Oxy-β-phenyl-p-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}O_2N$ (Formel VII), bildet sich, wenn man eine wäßrige Alkalinitritlösung langsam zu einer Lösung des α-Amino-β-phenyl-p-methoxychinolins in Eisessig fließen läßt und dann etwas auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich dann ein hellbraunes Produkt ab, das aus Eisessig krystallisiert, große breite bräunliche Nadeln vom Schmp. 109° gibt.

I. 0,1034 g gaben 0,2896 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
II. 0,0983 g „ 4,7 ccm N bei 21° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	76,49	76,23	— %
H	5,17	5,26	— „
N	5,57	—	5,58 „

α-Amino-β-cyan-p-methoxychinolin, $C_{11}H_9ON_3$ (Formel IX), bildet sich, wenn man molekulare Mengen von 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Malonitril in alkoholischer Lösung in Gegenwart von 2—3 Tropfen Pyridin 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich eine rotgelbe Masse abgeschieden, die, aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig krystallisiert, goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln lieferte, die bei 243—244° schmolzen.

I. 0,1071 g gaben 0,2597 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.
II. 0,0544 g „ 9,8 ccm N bei 22° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	66,32	66,13	— %
H	4,52	4,41	— „
N	21,11	—	21,00 „

Daß in diesem Chinolinderivat die α-Aminogruppe durch Reduktion als Ammoniak abgespalten wurde, war anzunehmen und ist auch durch den Versuch bestätigt worden. Diese Reduktion wurde mit Zinn und Salzsäure ausgeführt und zwar so lange, bis die anfangs grüne Lösung farblos wurde. Nach dem Alkalisieren wurde dann das abgespaltene Ammoniak mit Wasserdampf übergetrieben und im Destillat nachgewiesen. Gemäß analogen Fällen war bei dieser Reduktion mit einer Hydrierung des Pyridinkerns zu rechnen, doch standen der Isolierung des hydrierten Produkts zu große Schwierigkeiten entgegen, da die hydrierte Base mit Wasserdampf nicht flüchtig und dem zinnhaltigen Rückstande auf einfache Weise nicht zu entziehen war.

Ein Ersatz der Aminogruppe im α-Amino-β-cyan-p-methoxychinolin durch OH mittels salpetriger Säure gelingt ebenso leicht wie die Verseifung der Cyangruppe zu Carboxyl mit Natronlauge.

α-Oxy-β-cyan-p-methoxychinolin, $C_{11}H_8O_2N_2$ (Formel X), wurde erhalten, als das in Eisessig gelöste α-Amino-β-cyan-p-methoxychinolin vorsichtig mit einer wäßrigen Natriumnitritlösung versetzt und das Gemisch dann auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Beim Erkalten schied sich ein gelbes Produkt aus, das aus verdünnter Essigsäure in gelblich weißen, zu Bündeln vereinigten Nadeln vom Schmp. 263° krystallisierte. Dieselbe Verbindung erhält man auch bei der Kondensation von 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Cyanessigester, über die später berichtet wird.

0,0737 g gaben 8,9 ccm N bei 22° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,00	14,06 %

α-Amino-p-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (Formel XI), entsteht aus der früher genannten Cyanverbindung beim Erhitzen mit wäßriger Natronlauge über freier Flamme. Nach dem Verschwinden des Ausgangsmaterials blieb beim Erkalten die Lösung klar und lieferte die freie Säure beim Ansäuern mit Salzsäure in Form von kleinen gelben Nadeln. Durch Umkrystallisieren aus mit Wasser verdünntem Eisessig wird die Säure in kleinen gelblichweißen Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

I. 0,0874 g gaben 0,1932 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.
II. 0,1021 g „ 11,4 ccm N bei 22° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	60,55	60,29	— %
H	4,58	4,55	— „
N	12,84	—	13,00 „

Das Silbersalz, $C_{11}H_9O_3N_2Ag$, fällt in kleinen weißen Nadeln aus, wenn man zur Lösung der Säure in Ammoniak Silbernitrat fügt.

0,0834 g gaben 0,0275 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	33,19	32,97 %

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{10}O_3N_2)_2H_2PtCl_6$. Die Säure löst sich beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure auf. Gibt man zu dieser Lösung Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in breiten gelblichweißen Nadeln aus.

0,0672 g gaben 0,0154 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,08	22,92 %

Leicht gelingt in der Aminosäure der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl.

α-Oxy-p-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{11}H_9O_4N$, wird aus der entsprechenden Aminosäure erhalten, wenn man deren Eisessiglösung mit einer Alkalinitritlösung versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Während des Erkaltens scheidet sich dann die Oxysäure in weißen, bei 283° schmelzenden Nadeln ab. Als solche wurde sie im vorliegenden Falle nur durch den Schmelzpunkt identifiziert. Diese Säure kann auf verschiedene Weise erhalten werden, wovon an anderer Stelle noch die Rede sein wird.

Bei der Kondensation zwischen 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Cyanessigester findet außer der Abspaltung von 1 Mol. H_2O auch der Austritt von 1 Mol. Alkohol statt und führt zu der tautomeren nachstehenden Verbindung, deren Gewinnung auf anderem Wege schon besprochen ist.

α-Oxy-β-cyan-p-methoxychinolin, $C_{11}H_8O_2N_2$, entstand, als der genannte Aldehyd mit Cyanessigester in alkoho-

lischer Lösung, der einige Tropfen Pyridin zugefügt waren, 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach einiger Zeit schied sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab, wurde, da es in Alkohol schwerlöslich war, aus mit Wasser verdünntem Eisessig umkrystallisiert und lieferte dann die schon beschriebenen gelblichweißen, zu Bündeln vereinigten Nadeln vom Schmp. 263°.

I. 0,1147 g gaben 0,2772 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.
II. 0,0834 g „ 10,0 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	66,00	65,92	— %
H	4,00	3,83	— „
N	14,00	—	13,91 „

Die Verseifung dieser Verbindung geht glatt von statten, wenn man sie mit wäßriger Natronlauge bis zur Auflösung über freier Flamme erhitzt. Man gelangt so zur

α-Oxy-p-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{11}H_9O_4N$,

weiße Nadeln vom Schmp. 283°, die mit der auf anderem Wege erhaltenen und schon beschriebenen Säure identisch ist.

0,1102 g gaben 0,2430 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,26	60,14 %
H	4,11	4,15 „

Silbersalz, $C_{11}H_7O_4NAg_2$, aus der ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat entstehend.

0,1346 g gaben 0,0670 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,85	49,78 %

In dieser Oxysäure müssen sowohl das H der Carboxylgruppe als auch das H der Hydroxylgruppe durch Ag-Atome ersetzt sein, da ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4NAg$ nur 33,2% Ag verlangt.

Dieselbe α-Oxy-p-methoxychinolin-β-carbonsäure lieferte ferner die Kondensation von 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Malonsäure. Beide Stoffe wurden in äquivalenten Mengen in wenig Alkohol gelöst und die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits nach kurzer Zeit schied sich ein dunkelbraunes Produkt ab, das in

heißer Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt wurde. Die so gewonnene Säure bildete gleichfalls Nadeln vom Schmp. 283°. Daß es sich auch hier um die schon beschriebene Säure handelt, geht aus der Analyse der freien Säure und des Silbersalzes hervor.

0,0986 g gaben 0,2172 g CO_2 und 0,0348 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,26	60,08 %
H	4,11	3,92 „

Silbersalz, $C_{11}H_7O_4NAg_2$.

0,0987 g gaben 0,0491 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,85	49,75 %

Bei der Kondensation von 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit ω-Cyanacetophenon, $CN.CH_2COC_6H_5$, gelang es nur die CH_2- und CO-Gruppe zur Reaktion zu bringen, nicht aber die CH_2- und CN-Gruppe.

α-Phenyl-β-cyan-p-methoxychinolin, $C_{17}H_{12}ON_2$ (Formel XII). Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man äquivalente Mengen vorgenannter Komponenten, in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit scheiden sich goldgelbe Nadeln ab, deren Menge beim Abkühlen nach vollendeter Umsetzung sich vermehrt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in weißen, bei 170° schmelzenden Nadeln.

I. 0,0990 g gaben 0,2837 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.
II. 0,1032 g „ 9,5 ccm N bei 22° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	78,46	78,16	— %
H	4,61	4,49	— „
N	10,77	—	10,72 „

Platinsalz, $(C_{17}H_{12}ON_2)_2H_2PtCl_6$, erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur heißen salzsauren Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in großen balkenförmigen Nadeln ab.

0,0739 g gaben 0,0153 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,99	20,70 %

Versuche, durch Abänderung der Versuchsbedingungen, die CH_2- und CN-Gruppe mit dem Aminoaldehyd zu kondensieren, um auf diese Weise zu einem α-Aminochinolinderivat zu kommen, waren ohne Erfolg. Als z. B. 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und ω-Cyanacetophenon im Rohr ohne Lösungsmittel und ohne katalytisch wirkende Stoffe im Ölbade 3 bis 4 Stunden auf 160° erhitzt wurden, bildete der Rohrinhalt nach dem Erkalten eine feste grünliche Masse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, bei 170° schmelzende Nadeln ergab. Der Verlauf der Reaktion war daher der gleiche, als wenn man die Komponenten in Lösung und mit Katalysator erhitzt.

α-Phenyl-p-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{17}H_{13}O_3N$. Zu dieser Säure, deren Bildung aus ihrem Ester schon früher beschrieben ist, kommt man, wenn man α-Phenyl-β-cyan-p-methoxychinolin mit wäßriger Natronlauge 6 bis 7 Stunden über freier Flamme erhitzt. Nach dieser Zeit war das Ausgangsmaterial verschwunden und die vorher mit Wasser verdünnte Lösung wurde nunmehr mit Salzsäure sauer gemacht. Als hierbei keine Abscheidung der Carbonsäure erfolgte, wurde diese der sauren Flüssigkeit mit Äther entzogen. Beim Verdunsten des Äthers schied sich die Säure in breiten gelben Nadeln ab, die den schon früher beobachteten Schmelzpunkt 232° zeigten. Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das Silbersalz bereitet.

Silbersalz, $C_{17}H_{12}O_3NAg$, wurde in kleinen weißen Nadeln erhalten, als die Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak nach Zugabe von Silbernitrat einige Zeit stehen blieb.

0,0821 g gaben 0,0228 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	27,94	27,77 %

Eine sehr glatte Umsetzung findet zwischen 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Barbitursäure statt. Dieselbe führt zum

p-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin, $C_{12}H_9O_3N_3$ (Formel XIII). Zu diesem Derivat, das man auch als Chinopyrimidinderivat bezeichnen kann, kommt man sehr leicht, wenn man zur alkoholischen Lösung

des vorgenannten Aminoaldehyds eine wäßrige Lösung von Barbitursäure, sowie einige Tropfen Natronlauge gibt und etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits anfangs fiel ein dunkelrotes amorphes Reaktionsprodukt aus, das beim Schütteln und Erhitzen eine gelbe Farbe annahm und dessen Menge beim Erwärmen zunahm. Zur Reinigung wurde das abgesaugte Produkt zunächst mit Wasser und mit Alkohol ausgekocht und schließlich aus Eisessig krystallisiert. Man gewinnt so die Verbindung in Form schöner Nadeln, die bei 273° schmelzen, in Alkohol unlöslich, dagegen in siedendem Eisessig und in Natronlauge mit grüner Fluorescenz löslich sind.

I. 0,1249 g gaben 0,2705 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
II. 0,1014 g „ 14,9 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	59,26	59,07	—	%
H	3,70	3,65	—	„
N	17,28	—	17,07	„

Mononatriumsalz, $C_{12}H_8O_3N_3Na$. Wird das Diazin mit wäßriger Natronlauge versetzt, so löst es sich teilweise in der Kälte bereits auf und liefert eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz. Löst man das Diazin durch längeres Kochen mit ganz verdünnter Natronlauge auf, so scheiden sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit grünlich gelbe, zu dichten Büscheln vereinigte Nadeln aus, die ein Mononatriumsalz und nicht, wie man erwarten sollte, ein Dinatriumsalz darstellen.

0,0729 g gaben 0,0195 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,65	8,66 %

Monosilbersalz, $C_{12}H_8O_3N_3Ag$, aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat in gelblich grünen Flocken gefällt.

0,0896 g gaben 0,0275 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,82	30,69 %

Da man es in dem Diazin mit einer tautomeren Verbindung zu tun hat, wofür entschieden die Salzbildung spricht, so bestand die Möglichkeit, in dem Diazinring die O-Atome

durch Chlor zu ersetzen. Praktisch hat sich dieser Austausch bisher nicht verwirklichen lassen. Da beim Vermischen von Diazin mit Phosphorpentachlorid eine Reaktion auch in der Wärme nicht erfolgte, wurde noch Phosphoroxychlorid zugegeben und das Ganze etwa 7 Stunden erhitzt, bis eine gleichförmige dickflüssige Masse entstanden war. Nachdem dann das Phosphoroxychlorid vertrieben, der Rückstand mit Wasser behandelt und schließlich aus Eisessig krystallisiert war, wurde das bei 273° schmelzende, chlorfreie Diazin zurückerhalten. Daß die auffallend gelbe Farbe, die das Ausgangsmaterial bei dem Zusammenbringen mit Phosphorpentachlorid zeigte, auch nicht die Folge der vorübergehenden Bildung eines Chlorhydrats ist, lehrte ein anderer Versuch. Als das Diazin so lange mit konzentrierter Salzsäure im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt wurde, bis vollständige Lösung eingetreten war, schieden sich aus dieser Lösung beim Stehen und Erkalten gelbe Nadeln ab, die chlorfrei waren und den Schmp. 273° zeigten. Es war somit das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten worden, die Bildung eines Chlorhydrats war nicht nachzuweisen, mithin konnte die erwähnte Gelbfärbung, welche das Diazin mit Phosphorpenta- bzw. -oxychlorid erfuhr, auch nicht von der Bildung eines Chlorhydrats herrühren. Wird das Diazin mit wäßriger Natronlauge im Rohre auf 200° etwa 4—5 Stunden erhitzt, so ließen sich nach dem Erkalten beim Öffnen des Rohres Ammoniak und Kohlendioxyd nachweisen. Letzteres wurde beim Ansäuern des alkalischen Rohrinhalts frei, während gleichzeitig weiße Nadeln der schon wiederholt genannten α-Oxy-p-methoxychinolin-β-carbonsäure (weiße, bei 283° schmelzende Nadeln) sich abschieden.

Wie schon erwähnt, ist der frisch bereitete 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd sehr wenig beständig und gibt gelbe amorphe Abscheidungen, am besten beim Stehen oder Erwärmen der alkoholischen Lösung, die entweder beim Kochen mit Alkohol wieder verschwinden und dann die Reaktionen des ursprünglichen Aminoaldehyds geben oder in siedendem Alkohol unlöslich sind und dann ein Kondensationsprodukt darstellen.

Kondensationsprodukt des 6-Amino-3-methoxybenzaldehyds, $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (Formel XIV oder XV). Dasselbe wurde zuweilen beim Stehen oder Erwärmen der alkoholischen Lösung des Aminoaldehyds als ein amorphes, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten, dessen Analyse erkennen läßt, daß 2 Mol. Aminoaldehyd unter Austritt von 1 Mol. H_2O sich kondensiert haben.

I. 0,0965 g gaben 0,2383 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.
II. 0,0869 g „ 7,2 ccm N bei 22° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	67,61	67,35	—	%
H	5,63	5,49	—	„
N	9,85	—	9,65	„

In Eisessig und in Pyridin ist das Kondensationsprodukt löslich, doch gelang es nicht, die Verbindung aus solchen Lösungen krystallinisch zu erhalten. Aus der Pyridinlösung kann man durch Zusatz von Wasser das ursprüngliche Produkt wieder abscheiden. Beim schwachen Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure geht das Kondensationsprodukt mit roter Farbe in Lösung. Letztere enthält dann das Chlorhydrat des 6-Amino-3-methoxybenzaldehyds, es hat also eine Aufspaltung des Kondensationsprodukts stattgefunden.

Über ein Kondensationsprodukt und Säurederivate des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds und aus letzteren gebildete Chinazoline

Von

J. Tröger und **V. Sabewa**

(Eingegangen am 22. Juli 1927)

Daß o-Aminobenzaldehyd zur Bildung von Kondensationsprodukten neigt und auch m-Aminobenzaldehyd amorphe harzige Kondensationsprodukte liefert, zeigt ein Einblick in die entsprechende Literatur. Für den o-Aminobenzaldehyd haben P. Friedländer und S. F. Göhring[1]) festgestellt, daß verdünnte Säuren diesen Aminoaldehyd in ein Kondensationsprodukt, $NH_2C_6H_4CH:NC_6H_4COH$, verwandeln, das durch konzentrierte Säuren zum Chlorhydrat des ursprünglichen Aminoaldehyds wieder aufgespalten wird: Ganz neuerdings ist durch F. Seidel[2]) bewiesen, daß o-Aminobenzaldehyd sowohl beim bloßen Stehen als auch bei Einwirkung gewisser Reagenzien in Anhydro-tris-o-aminobenzaldehyd, $NH_2C_6H_4CH:NC_6H_4CH:NC_6H_4.CHO$, übergeht und durch Mineralsäuren auch in einen Anhydro-tetrakis-o-aminobenzaldehyd, $NH_2C_6H_4CH:NC_6H_4CH:NC_6H_4CH:NC_6H_4.CHO$ übergehen kann. Durch die Seidelsche Arbeit veranlaßt, teilt E. Bamberger[3]) mit, daß er die von Seidel beschriebene Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$ bereits vor 20 Jahren beiläufig erwähnt habe, und daß ausführlichere Mitteilungen über diesen Gegenstand von H. Weitnauer und L. Rudolff in einer Dissertation von Weitnauer niedergelegt sind. Für die Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$ wählt E. Bamberger einen stickstoffhaltigen Achtring und beschreibt auch Alkylderivate von dieser Verbindung. Eine Kontrolle des Molekular-

[1]) Ber. **17**, 456 (1884).
[2]) Ber. **59**, 1899 (1926).
[3]) Ber. **60**, 314 (1927).

gewichts der genannten Verbindung führte genannter Autor auf ebulliospischem Wege mit Pyridin als Lösungsmittel aus.

Die vorliegende Arbeit bezweckte die Synthese von Chinazolinderivaten, zu der die bisher noch unbekannten Säurederivate des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds als Ausgangsmaterial dienen sollten. Bei der Darstellung solcher Säurederivate wurde es sehr oft als ein großer Übelstand empfunden, daß mehr oder weniger große Mengen des angewandten Aminoaldehyds in ein amorphes Kondensationsprodukt des genannten Aldehyds übergingen. Zuweilen trat dieses auch bei der Chinazolinsynthese, d. h. bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die erwähnten Säurederivate auf. Da dieses Nebenprodukt die geplanten Reaktionen sehr störend beeinflußt, so war es von Interesse, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen es zu entstehen vermag und zu gleicher Zeit auch dessen Konstitution aufzuklären. Unter Aufwand von viel Zeit und Mühe und unter Preisgabe von großen Mengen des nur schwer zu erhaltenden Aminoaldehyds gelang es schließlich die Bedingungen ausfindig zu machen, die eine glatte Umwandlung in das Kondensationsprodukt ermöglichten und dessen Konstitution aufzuklären. Im Gegensatz zum o-Aminobenzaldehyd kann 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd zuweilen sehr lange stehen, ohne seinen öligen Charakter einzubüßen und bleibt dann auch reaktionsfähig. Vereinzelt ist es hingegen vorgekommen, daß er beim längeren Aufbewahren ein festes Produkt abgeschieden hatte, in dem nicht, wie ursprünglich vermutet, ein Oxydationsprodukt, sondern ein Kondensationsprodukt vorliegt. Belichtung oder Zusatz von kondensierend wirkenden Stoffen ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Bildung dieses Kondensationsprodukts. Besonders auffallend ist der Umstand, daß die Reagenzien, die bei der Darstellung der Säurederivate des Aminoaldehyds die Bildung des Kondensationsprodukts zu veranlassen schienen, ohne Anwendung von Säurechlorid oder Säureanhydrid den Aldehyd fast immer unberührt ließen. Auch längeres Erhitzen des Aldehyds mit einer wäßrigen Lösung von essigsaurem Natrium oder mit alkoholischem Ammoniak ließen ihn unverändert. In alkoholischer, besser noch in essigsaurer Lösung geht der Aldehyd beim Stehen in das Kondensationsprodukt über, während

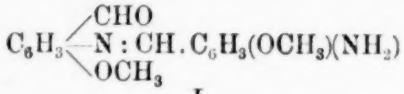
Lösungen in Äther oder Pyridin und Suspensionen in Wasser den Aldehyd auch beim längeren Aufbewahren nicht veränderten. Bei alkoholischen Lösungen scheidet sich das feste gelbe Kondensationsprodukt mehr oder minder rasch, aber stets nur in einer Menge ab, die weit unter derjenigen des angewandten Aldehyds bleibt. Wärme und Licht scheinen auf die Abscheidung keinen großen Einfluß auszuüben, doch hat es den Anschein, als ob die Menge des Alkohols bei derartigen Lösungen nicht unwesentlich ist. So wurde beobachtet, daß eine alkoholische Lösung, in der sich schon etwas Kondensationsprodukt ausgeschieden hatte und die längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, nach weiterem Stehen einen öligen Bodenkörper absetzte, auf Zusatz von Alkohol beim Erwärmen aber dann wieder Kondensationsprodukt lieferte. Oft tritt auch eine weitere Abscheidung erst ein, wenn man bereits ausgeschiedenes Kondensationsprodukt durch Filtrieren von der alkoholischen Flüssigkeit trennt, so daß scheinbar ein Gleichgewichtszustand eine Vermehrung des Kondensationsprodukts verhindert.

Krystallinisch und in relativ guter Ausbeute wurde dieses Produkt erhalten, als der Aldehyd mit Essigsäureanhydrid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war und die Lösung dann nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit stehen blieb. Das gleiche Ergebnis gab das Stehenlassen einer essigsauren Lösung des Aldehyds, die dadurch erhalten war, daß zu einer Suspension des Aldehyds in Wasser so lange Eisessig zugefügt wurde, bis eine klare Lösung entstanden war:

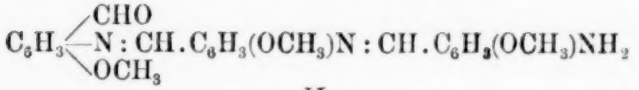
Da, wo man es nicht wünscht, z. B. bei der Darstellung der Säurederivate des Aminoaldehyds, tritt nur zu oft das Kondensationsprodukt als Nebenprodukt auf, ja es kann sogar zum alleinigen Reaktionsprodukte werden, wie die Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf den Aminoaldehyd lehrte. Das gelbe Kondensationsprodukt ist meist amorph, das aus essigsaurer Lösung abgeschiedene Produkt hingegen krystallinisch. Nach den Analysenresultaten zu urteilen, ist diese Verbindung durch Kondensation aus 2 oder 3 Molekülen Aminoaldehyd entstanden. Bei dem krystallinischen Produkte sprechen sowohl Analyse wie Molekulargewichtsbestimmungen für eine aus 2 Molekülen Aldehyd entstandene Verbindung. In den meisten

organischen Lösungsmitteln erweist sich das Kondensationsprodukt als unlöslich, von heißem Pyridin und von heißem Phenol wird es gelöst und läßt sich aus diesen Lösungen unverändert aber amorph wiedergewinnen, aus der Pyridinlösung durch Verdünnen mit Wasser, aus der Phenollösung durch Behandeln mit Natronlauge. In Pyridin bot eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung Schwierigkeiten, während eine kryoskopische Bestimmung mit Phenol als Lösungsmittel glückte. Säurederivate aus dem Kondensationsprodukt in analoger Weise, wie es Seidel (a. a. O.) bei dem Kondensationsprodukt des o-Aminobenzaldehyds geglückt ist, zu erhalten, war nicht möglich. Konzentrierte Salzsäure löst in der Wärme das Kondensationsprodukt mit roter Farbe unter gleichzeitiger Aufspaltung der Verbindung zum Chlorhydrat des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds, was durch die Analyse eines Platinsalzes bewiesen wird.

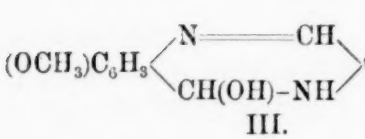
Je nachdem man eine offene oder ringförmige Strukturformel bevorzugen will, sind im ersteren Falle die Formeln (I u. II), in letzterem Falle die Formeln (III u. IV) für das aus 2 bzw. 3 Molekülen Aminoaldehyd entstandene Kondensationsprodukt anzunehmen.



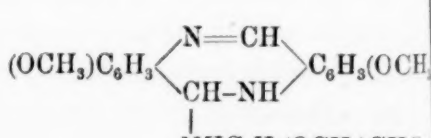
I.



II.



III.



IV.

Für das krystallinische Kondensationsprodukt ist einwandfrei bewiesen, daß es nur den Formeln I oder III entsprechen kann, für die amorphe Verbindung scheinen manchmal auch Produkte vom Typus II oder III vorzuliegen. Hierfür sprechen entschieden die Analysen, während Molekulargewichtsbestimmungen uns hierüber keinen Aufschluß geben konnten,

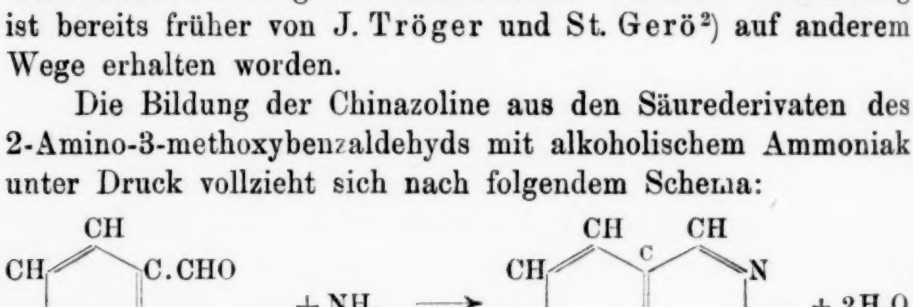
da in den wenigen beobachteten Fällen, bei denen es sich um eine Tris-Verbindung handelt, immer nur geringe Mengen von dieser vorlagen, die zu mehreren Molekulargewichtsbestimmungen unzureichend waren. Da jedoch Tris- und Di-Verbindung sich erheblich in ihrem Kohlenstoffgehalt unterscheiden, so darf man wohl, einzig und allein auf Grund der Elementaranalyse mit einigem Recht annehmen, daß der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in analoger Weise zur Bildung einer Tris-Verbindung befähigt ist, wie der o-Aminobenzaldehyd.

Zur Darstellung der im zweiten Teile der Arbeit beschriebenen Säurederivate des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds, die sowohl Radikale aliphatischer als auch aromatischer Säuren enthalten, mußten verschiedene Wege eingeschlagen werden. Die Acetylverbindung erhält man glatt, wenn man den Aminoaldehyd, in wenig Äther gelöst, mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte stehen läßt, während direkte Einwirkung des Anhydrids ohne Ätherzusatz reichliche Mengen des Kondensationsprodukts neben der Acetylverbindung liefert. Der gleiche Weg hat sich bei Darstellung des n-Buttersäurederivats nicht bewährt; hier war im Gegenteil Erhitzen der Komponenten bei Wasserbadtemperatur nötig. Die Schotten-Baumann-Methode, d. h. Schütteln der Aminoverbindung mit Säurechlorid und Natronlauge, war brauchbar bei Darstellung des Phenacetyl-, des p-Toluyl-, des o-Chlorbenzoyl-, des 2,4-Dichlorbenzoyl- und des p-Brombenzoylderivats, lieferte aber immer als Nebenprodukt das schon erwähnte Kondensationsprodukt. Die geringsten Mengen des letzteren wurden bei der o-Chlor- und 2,4-Dichlorbenzoylverbindung, die größten Mengen bei der p-Brombenzoylverbindung erhalten. Die Benzoylverbindung selbst ist in einigermaßen brauchbarer Ausbeute nach Schotten-Baumann nur dann zu bereiten, wenn man statt der üblichen Natronlauge eine wäßrige Lösung von Natriumbicarbonat benutzt. Zur Einführung einer p-Nitrobenzoylgruppe in den Aminoaldehyd hat bisher ein geeigneter Weg noch nicht ermittelt werden können; nach Schotten-Baumann entsteht ausschließlich Kondensationsprodukt. Ein Versuch, dieses Säurechlorid in Pyridinlösung einwirken zu lassen, hat zwar ein wohlcharakterisiertes Reaktionsprodukt, nicht aber die gewünschte p-Nitrobenzoylverbindung gegeben. Das von

A. Einhorn und F. Hollandt[1]) zur Einführung von Säureradikalen in Alkohole und Phenole benutzte Pyridin läßt sich bei dem 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nicht in gleichem Sinne verwenden. Dies bestätigt auch ein weiterer Versuch mit Phenacetylchlorid in Pyridinlösung, der nicht zu der Phenacetylverbindung führte, während sie bei Anwendung von Natronlauge erhalten werden konnte.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Säurederivate des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds sind durchweg gut krystallisierende Verbindungen, die Phenylhydrazone bilden. In den Benzoylrest eingetretene Substituenten (CH_3, Cl, Br) erhöhen den Schmelzpunkt sowohl bei den Säurederivaten als auch bei deren Phenylhydrazonen, doch ist irgendwelche Gesetzmäßigkeit hierbei nicht festzustellen. Mit alkoholischem Ammoniak liefern die Säurederivate, wie im dritten Teile der Arbeit gezeigt wird, Chinazolinderivate. Für die Phenacetylverbindung ist außerdem noch ihre leichte Umwandlung in 2-Oxy-3-phenyl-8-methoxychinolin charakteristisch. Dieselbe erreicht man beim Zufügen von alkoholischer Kalilauge zur alkoholischen Lösung des Säurederivats. Genannte Verbindung ist bereits früher von J. Tröger und St. Gerö[2]) auf anderem Wege erhalten worden.

Die Bildung der Chinazoline aus den Säurederivaten des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit alkoholischem Ammoniak unter Druck vollzieht sich nach folgendem Schema:



Auch bei dieser Reaktion kann das erwähnte Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds auftreten, läßt sich dann aber leicht infolge seiner Unlöslichkeit in Alkohol von dem leicht löslichen Chinazolin trennen. Am besten vermeidet man die Bildung des Nebenprodukts, indem man nur die berechnete Menge von alkoholischem Ammoniak bei der Umsetzung anwendet.

[1]) Ann. Chem. **301**, 95 (1898).
[2]) Dies. Journ. [2] **113**, 293 (1926).

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Chinazoline sind gut krystallisierende, geruchlose, mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindungen, deren Schmelzpunkte bedeutend niedriger liegen als die Schmelzpunkte der zu ihrer Darstellung benutzten Säurederivate. Als starke Basen sind sie zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigt. Zuweilen bietet aber die Bereitung solcher Derivate große Schwierigkeiten, so daß es z. B. bei dem 2-Benzyl-8-methoxychinazolin bis jetzt nicht möglich war, ein analysenreines Salz oder Doppelsalz zu gewinnen.

Experimenteller Teil

Die Bereitung des m-Methoxybenzaldehyds erfolgte durch Methylieren von technischem m-Oxybenzaldehyd mit Methylsulfat und Natronlauge, die Reinigung zunächst durch Abblasen mit Wasserdampf, dann durch fraktionierte Destillation. Bei letzterer machte sich ein Umstand bemerkbar, der entweder bisher nicht beobachtet oder in der Literatur nicht berücksichtigt ist. Als nämlich der Aldehyd überdestilliert war, hinterblieb noch ein öliger Rückstand, der nach längerem Stehen zum größten Teil zu Krystallnadeln erstarrt war. Nach dem Abpressen auf dem Tonteller und Umkrystallisieren zeigten die farblosen Krystalle den Schmelzpunkt des m-Oxybenzaldehyds, der vermutlich durch eine Entmethylierung beim Abblasen des m-Methoxybenzaldehyds aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf gebildet ist. Der m-Oxybenzaldehyd selbst ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, wie entsprechende Versuche lehrten. Es handelt sich auch in den dünnen weißen, zu einer wolligen Masse verfilzten Nadeln, die beim Umkrystallisieren aus Wasser erhalten wurden, um ein Hydrat des m-Oxybenzaldehyds. Hierfür sprechen wenigstens die Analysen, die insofern Schwierigkeiten boten, als das Produkt beim Aufbewahren im Exsiccator scheinbar einen Teil seines Hydratwassers abgegeben hatte, so daß die C-Werte zu hoch und die H-Werte zu niedrig ausfielen. Durch längeres Liegen im Vakuumexsiccator das Produkt weiter zu entwässern, gelang nicht, und bei 105° zeigte die Substanz einen derartig hohen Gewichtsverlust, daß man mit einer Verflüchtigung der Sub-

stanz rechnen mußte. Wenn es sich tatsächlich in diesem Produkte um ein Hydrat des m-Oxybenzaldehyds handelt, so bleibt es immerhin rätselhaft, wie der unter normalen Verhältnissen mit Wasserdampf nicht flüchtige Aldehyd neben seinem Methyläther in das Wasserdampfdestillat gelangt. Die Nitrierung des m-Methoxybenzaldehyds geschah nach Rieche.[1]) Bei dieser Reaktion wurde die Beobachtung gemacht, daß reine Salpetersäure sich hierzu am besten eignet, da auf diese Weise die zuweilen gelegentlich früherer Nitrierungen beobachteten stürmischen Reaktionen unterblieben, selbst wenn man größere Mengen des Aldehyds verarbeitet. Es liegt die Vermutung nahe, daß ein Gehalt an Chlorsäure, der von dem Chilesalpeter stammt, in einer technischen Salpetersäure die Unregelmäßigkeiten früherer Nitrierungen veranlaßt hat. Als zu reiner Salpetersäure eine geringe Menge chlorsaures Salz gegeben war, traten dieselben Erscheinungen auf, die so oft im Laufe der letzten Semester mit mehr oder minder reiner technischer Salpetersäure beobachtet wurden. Trotz allen noch so starken Kühlens erfolgt heftige Reaktion unter stürmischer Stickoxydentwicklung. Unser Blick wurde zuerst auf eine reine Salpetersäure gelenkt, als bei der Nitrierung mit einer bis dahin immer benutzten technischen Säure selbst nach stundenlanger Einwirkung kaum eine Nitrierung eingetreten war, obwohl wir früher unter genau denselben Bedingungen mit einer vermutlich reineren Säure in Zeit von etwa $^1/_4$ Stunde Mengen bis zu 100 g glatt nitriert hatten.

Bei unseren Nitrierungsversuchen wurde der m-Methoxybenzaldehyd und Salpetersäure reinster Sorte (D. 1,46) in einer Eis–Viehsalzmischung auf etwa -10^0 abgekühlt und dann der Aldehyd zur Säure gefügt und unter dauerndem Schütteln so lange das Gemisch abgekühlt, bis ein Tropfen beim Eintragen in wenig Wasser und Reiben mit dem Glasstabe fest wird. Ist dies erreicht, wozu meist 15 Minuten Zeit erforderlich, so gießt man die Nitrierflüssigkeit in viel Wasser. Es sei erwähnt, daß nach Zugabe des Aldehyds zur Säure eine vorübergehende Temperatursteigerung eintritt. Auf 20 g Aldehyd sind 100 g Salpetersäure angewandt worden. Das in Wasser all-

[1]) Ber. 22, 2347 (1889).

mählich fest gewordene Nitrierungsprodukt wird nach dem Sammeln verrieben, mit Soda und Wasser gut gewaschen, getrocknet und in wenig Benzol gelöst (etwa 80 g Benzol auf 50 g Nitroaldehyd). Beim Stehen scheidet sich dann aus dieser Lösung von den drei isomeren Nitroaldehyden als erste Fraktion der 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in Form derber, gelb gefärbter Nadeln ab, die eventuell durch nochmaliges Umkrystallisieren gereinigt werden und den Schmp. 102° besitzen. Die Reduktion zum 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd erfolgte nach J. Tröger und E. Dunker.[1])

I. Über die Kondensation des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds

Nachdem das bei Darstellung von Säurederivaten des genannten Aldehyds so häufig beobachtete, in Alkohol unlösliche Nebenprodukt als ein Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds erkannt war, sind Versuche unternommen, dieses Produkt aus dem Aldehyde zu bereiten. Zu diesem Zwecke blieb der Aldehyd zunächst längere Zeit stehen, mit und ohne besonders starke Belichtung. Ferner wurde er mit Wasser, Natronlauge, Ammoniak, Natriumacetatlösung und verdünnten Säuren unter wiederholtem Schütteln oder Erwärmen längere Zeit aufbewahrt. Schließlich wurden Lösungen in Äther, Pyridin, Alkohol und Essigsäure längere Zeit sich selbst überlassen. In guter Ausbeute entstand das Kondensationsprodukt nur beim Stehenlassen der essigsauren Lösung, während seine Abscheidung aus alkoholischer Lösung in viel geringerer und sehr wechselnder Menge erfolgte und von unbekannten Zufälligkeiten abhängig schien. Über die Bereitung des Kondensationsprodukts aus essigsaurer Lösung ist schon das Nötige in der Einleitung gesagt. Läßt man eine solche Lösung etwa 12—15 Stunden stehen, so gewinnt man das Produkt in hinreichender Ausbeute. In dem aus essigsaurer Lösung erhaltenen Produkte liegt ein Anhydro-dis-2-amino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (Formel I oder III), vor. Diese Verbindung bildet ein hellgelbes Krystallpulver, das aus kleinen zugespitzten Nadeln besteht und bei 265° schmilzt. In heißem Alkohol ist sie unlöslich, in heißem Pyridin und in heißer

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

Carbolsäure löst sie sich mit gelber Farbe und wird aus der erstgenannten Lösung durch Wasser, aus der zweiten Lösung durch Natronlauge wieder abgeschieden. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure tritt eine rote Lösung unter Aufspaltung der Verbindung ein. Daß die Anhydroverbindung auch noch auf anderem Wege, allerdings dann immer amorph erhalten wird, ist aus den nachstehenden Angaben über die Herkunft des zur Analyse benutzten Produkts zu ersehen.

Analysen des aus essigsaurer Lösung erhaltenen krystallinischen Produkts vom Schmp. 265°.

I. 0,0988 g gaben 0,2452 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.
II. 0,1500 g „ 0,3722 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
III. 0,1139 g „ 9,3 ccm N bei 18° und 763 mm.

Analysen eines amorphen Produkts, das beim Schütteln von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit p-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge erhalten war, Schmp. 265°.

IV. 0,0859 g gaben 0,2135 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
V. 0,1118 g „ 0,2765 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.

Analysen eines amorphen Produkts, das bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge aus dem Aminoaldehyd entstanden war, Schmp. 265°.

VI. 0,1222 g gaben 0,3026 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
VII. 0,0916 g „ 8 ccm N bei 19° und 757 mm.

Analysen eines Produkts, das sich beim längeren Stehen aus dem öligen Aminoaldehyde als amorphe Masse vom Schmp. 265° abgeschieden.

VIII. 0,1310 g gaben 0,3230 g CO_2 (Wasserbestimmung verunglückt).
IX. 0,1338 g „ 11,7 ccm N bei 16° und 753 mm.

Analyse eines Nebenprodukts, das bei Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf den Aminoaldehyd entstanden war.

X. 0,1120 g gaben 9,2 ccm N bei 18° und 757 mm.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
C	67,70	67,68	—	67,79	67,45	67,54	—	67,25	—	—	%
H	5,85	5,31	—	5,47	5,64	5,86	—	—	—	—	„
N	—	—	9,62	—	—	—	10,17	—	10,23	9,59	„

Auf die Formel $C_{16}H_{16}O_3N_2$ berechnen sich C = 67,60, H = 5,63, N = 9,86%
„ „ „ $C_{24}H_{23}O_4N_3$ „ „ C = 69,06, H = 5,52%

Daß es sich in dem beschriebenen Produkte um ein Kondensationsprodukt handelt, das aus 2 und nicht aus 3 Mol. Aminoaldehyd durch Wasserabspaltung entstanden ist, zeigen schon die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte. Des

weiteren wird dies durch nachstehende Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt. Dieselben sind mit dem aus essigsaurer Lösung krystallinisch abgeschiedenen Produkte vom Schmp. 265° mit Phenol als Lösungsmittel nach Eickman ausgeführt.

I. 0,4736 g gaben in 9,977 g Phenol eine Depression von 1,25°.
II. 0,2184 g „ „ 8,7192 g „ „ „ „ 0,65°.
III. 0,1968 g „ „ 9,1445 g „ „ „ „ 0,55°.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{24}H_{23}O_4N_3$	$C_{16}H_{16}O_3N_2$	I.	II.	III.
Mol	417	284	273,4	277,5	281,8

Anhydro-tris-2-amino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{24}H_{23}O_4N_3$ (Formel II oder IV). Diese ein schwach gelbes Pulver vom Schmp. 259° darstellende Verbindung ist nur vereinzelt und stets auch nur in geringer Menge beobachtet worden. So wurde sie beispielsweise erhalten, als 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in Benzollösung mit Chlorkohlensäureester längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Der gleiche Stoff trat als Nebenprodukt bei Darstellung der Säurederivate des Aminoaldehyds auf. Von einem solchen Produkte, das in Carbolsäure in der Wärme gelöst und aus dieser Lösung wieder gewonnen und durch gutes Auskochen mit Wasser und mit Alkohol gereinigt war, stammt gleichfalls eine Analyse.

I. 0,1045 g gaben 0,2639 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
II. 0,1070 g „ 0,2720 g CO_2 „ 0,0467 g H_2O.
III. 0,1050 g „ 0,2660 g CO_2 „ 0,0475 g H_2O.
IV. 0,1364 g „ 0,3426 g CO_2 „ 0,0650 g H_2O.
V. 0,1250 g „ 0,3182 g CO_2 „ 0,0610 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:				
	$C_{24}H_{23}O_4N_3$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	69,06	68,87	69,33	69,09	68,51	69,43 %
H	5,52	5,67	4,88	5,06	5,33	5,46 „

Da die N-Bestimmungen für die Frage, ob eine Dis- oder Tris-Verbindung vorliegt, ohne Bedeutung waren, sind sie bei der Tris-Verbindung unterblieben.

Aufspaltung der Kondensationsprodukte mit konzentrierter Salzsäure

Erwärmt man die Dis- oder Tris-Verbindung schwach mit konzentrierter Salzsäure, so gehen sie mit roter Farbe in

Lösung und mit Platinchlorid fällt das orangefarbene Platinsalz des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds aus. Auch tritt beim Alkalischmachen der salzsauren Lösung der ölige Aminoaldehyd mit seinem eigenartigen Geruche auf.

0,0713 g gaben 0,0196 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	27,41	27,49 %

Ein weiterer Versuch, die in dem Kondensationsprodukte intakt gebliebene Aldehydgruppe durch Bildung eines Phenylhydrazons darzutun, hat zwar ein gut krystallisierendes Produkt geliefert, doch handelt es sich in diesem weder um ein Phenylhydrazon einer Dis- oder Tris-Verbindung, noch um dasjenige des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds. Fügt man zur salzsauren Lösung des Kondensationsprodukts eine Lösung von essigsaurem Natrium und dann eine Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet die Lösung beim Erkalten Krystalle ab, die zur Beseitigung von beigemengtem, essigsaurem Phenylhydrazin gut mit heißem Wasser gewaschen wurden und prismatische Nadeln vom Schmp. 190° bildeten. Für N sind in dieser Verbindung die Werte 14,97, 15,14 und 15,17 %, für C die Werte 68,68 und 68,65 %, für H die Werte 5,97 und 6,05 % ermittelt. Ein Phenylhydrazon der Dis-Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_2N_2(N.NHC_6H_5)$ würde C = 70,59, H = 5,90 und N = 14,97 %; ein Phenylhydrazon der Tris-Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{23}O_3N_3(N.NHC_6H_5)$ würde die Werte C = 71,1, H = 5,72 und N = 13,81 % verlangen, während das Phenylhydrazon des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds N = 17,5 % fordert und den Schmp. 139° besitzt. Wie das Phenylhydrazin auf das Kondensationsprodukt in essigsaurer Lösung gewirkt hat, ist bisher noch nicht geklärt worden.

II. Säurederivate des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds

2-Acetylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_3(OCH_3)(NH.COCH_3)CHO$. Rein erhält man diese Verbindung, wenn man den in der doppelten Menge Äther gelösten 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach Zusatz der berechneten Menge Essigsäureanhydrid im verschlossenen Kölbchen 12 Stunden

stehen läßt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und schließlich erfolgt die Abscheidung der krystallinischen Acetylverbindung. Meist ist die abgesaugte und getrocknete Verbindung vollständig rein, andernfalls wird sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie bildet farblose, kurze balkenförmige Krystalle vom Schmp. 156°, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Äther schwer, in Wasser unlöslich.

I. 0,3036 g gaben 0,6950 g CO_2 und 0,1476 g H_2O.
II. 0,1494 g „ 9,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	62,18	63,43	— %
H	5,70	5,44	— „
N	7,25	—	7,37 „

Wenn man den Aminoaldehyd zur Darstellung der Acetylverbindung 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich nach dem Erkalten ein festes Produkt aus, dem man durch Alkohol die bei 156° schmelzende Acetylverbindung entziehen kann, während der in Alkohol unlösliche Rückstand das Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds bildet.

In essigsaurer Lösung liefert die Acetylverbindung mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, das nach dem Erwärmen aus der erkalteten Flüssigkeit sich abscheidet und von eventuell beigemengtem, essigsaurem Phenylhydrazin durch Auswaschen mit heißem Wasser befreit wird. Farblose Stäbchen, aus Alkohol, Schmp. 214°.

I. 0,1070 g gaben 0,2652 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
II. 0,0974 g „ 12,2 ccm N bei 15° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	67,84	67,60	— %
H	6,00	5,89	— „
N	14,84	—	14,94 „

2-n-Butyrylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_3(OCH_3)(NH.CO.CH_2CH_2CH_3)COH$. Zwischen dem Aminoaldehyd und Buttersäureanhydrid erfolgte beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur keine Umsetzung. Eine solche trat erst beim 2 stündigen Erwärmen der Komponenten bei Wasserbad-

temperatur ein. Als nach dieser Zeit die Flüssigkeit zwecks Beseitigung des überschüssigen Anhydrids in Wasser gegossen wurde, schied sich ein anfangs öliges, bald aber erstarrendes Reaktionsprodukt ab. Die farblosen, mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisiert man aus Äther oder besser Ligroin um. Schmp. 100°.

0,1008 g gaben 5,6 ccm N bei 18° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,33	6,56 %

Phenylhydrazon, $C_{18}H_{21}O_2N_3$. Analog dem früheren Phenylhydrazon bereitet, bildet es schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 165°.

0,0970 g gaben 11,2 ccm N bei 18° und 771 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,51	13,74 %

2-Benzoylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_3(OCH_3)(NHCOC_6H_5)CHO$. Die Darstellung dieser Verbindung ist in verschiedener Weise versucht worden. Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung des Aminoaldehyds in Benzol ist nicht zweckmäßig, da nur die Hälfte des angewandten kostbaren Aldehyds in die Benzoylverbindung übergehen kann, letzterer aber stark durch das schon erwähnte Kondensationsprodukt verunreinigt ist. Auch die Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf den Aminoaldehyd und die übliche Schotten-Baumannsche Methode haben sich nicht bei Darstellung der Benzoylverbindung bewährt. Im letzteren Falle, wenn man die berechnete Menge des Säurechlorids anwendet, verläuft die Benzoylierung sehr ungleich, da bevor eine Benzoylierung eingetreten, schon ein großer Teil des Säurechlorids von der Natronlauge verbraucht ist. Schließlich gelang die Bereitung der Benzoylverbindung, als der in einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung suspendierte Aminoaldehyd mit der berechneten Menge Benzoylchlorid kräftig geschüttelt wurde. Nach etwa $^1/_2$ Stunde schied sich die Benzoylverbindung in fester Form ab und zwar als gelblich weißes Produkt, das beim Auskochen mit wenig Alkohol unter Zusatz von viel Wasser bis auf einen hochschmelzenden Rest in Lösung ging. Letzterer erwies sich bei der Analyse als das hochschmelzende Kondensationsprodukt. Die Benzoylverbin-

dung selbst krystallisiert aus einem Gemisch von wenig Alkohol und viel Wasser in fast weißen, schwach fleischfarbenen Nadeln und schmilzt bei 115°. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und in viel heißem Wasser.

I. 0,1004 g gaben 0,2592 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.
II. 0,1332 g „ 6,7 ccm N bei 17° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	70,59	70,41	— %
H	5,09	5,23	— „
N	5,49	—	5,82 „

Phenylhydrazon, $C_{21}H_{19}O_2N_3$, farblose, bei 166° schmelzende Nadeln.

0,1060 g gaben 11,2 ccm N bei 24° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,17	12,21 %

2-Phenacetylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_3(OCH_3)(NHCOCH_2C_6H_5)CHO$. Das zu dieser Verbindung erforderliche Phenacetylchlorid wurde durch Einwirkung von PCl_5 auf in Chloroform gelöste Phenylessigsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten und wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Umsetzung dieses Chlorids ($Sdp._{17}$ 102,5°) mit dem Aminoaldehyde erfolgte nach Schotten-Baumann sehr rasch und war bereits nach $^1/_4$ stündigem Schütteln beendet. Die Natronlauge wirkt hierbei nicht störend, Nebenprodukt entstand nicht. Gelbe Prismen, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 98°.

0,0730 g gaben 3,1 ccm N bei 18° und 756 mm.

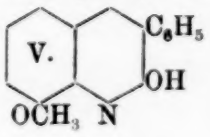
	Berechnet:	Gefunden:
N	5,2	4,95 %

Phenylhydrazon, $C_{22}H_{21}O_2N_3$, gelbliche, bei 194° schmelzende Nadeln.

0,1080 g gaben 11 ccm N bei 22° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,7	11,86 %

2-Oxy-3-phenyl-8-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}O_2N$ (Formel V), bildet sich sehr glatt, wenn man zu der alkoho-



lischen Lösung der Phenacetylverbindung eine geringe Menge alkoholischer Kalilauge gibt. Bereits nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung des krystallinischen Carbostyrilderivats. Es zeigte den von J. Tröger und St. Gerö (a. a. O.) angegebenen Schmp. 191°. Von einer Analyse dieser bereits auf anderem Wege erhaltenen Verbindung wurde abgesehen.

2-(p)-Toluylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_3(OCH_3)(NHCOC_6H_4CH_3)CHO$, entstand nach Schotten-Baumann sehr rasch aus Aminoaldehyd und p-Toluylchlorid. Bereits nach $^1/_2$ stündigem Schütteln erhält man das Säurederivat in orangefarbenen Klumpen, die in einem Gemisch von Alkohol und Wasser gelöst, beim Erkalten kleine, sternförmig angeordnete, fleischfarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 150° gaben.

I. 0,1006 g gaben 0,2630 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
II. 0,0888 g „ 4 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	71,37	71,30	— %
H	5,58	5,45	— „
N	5,20	—	5,21 „

Phenylhydrazon, $C_{22}H_{21}O_2N_3$, kurze, farblose, bei 180° schmelzende Prismen.

0,1046 g gaben 10,4 ccm N bei 21° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,7	11,53 %

2-o-Chlorbenzoylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{15}H_{12}O_3NCl = C_6H_3(OCH_3)(NHCOC_6H_4Cl)CHO$, wird beim viertelstündigen Schütteln des Aminoaldehyds mit o-Chlorbenzoylchlorid und Natronlauge in rötlichen Klumpen erhalten und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther krystallisiert. Gelbliche Prismen, Schmp. 140°.

I. 0,3030 g gaben 0,6900 g CO_2 und 0,1150 g H_2O.
II. 0,2010 g „ 8,3 ccm N bei 19° und 741 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	62,18	62,10	— %
H	4,15	4,24	— „
N	4,83	—	4,70 „

Phenylhydrazon, $C_{21}H_{18}O_2N_3Cl$, kleine gelbliche Nadeln, Schmp. 212°.

0,0898 g gaben 8,7 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,07	11,14 %

2(2,4)-Dichlorbenzoylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{15}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_3(OCH_3)(NHCOC_6H_3Cl_2)CHO$. Wenn man den Aminoaldehyd mit der berechneten Menge 2,4-Dichlorbenzoylchlorid und Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung schüttelt, so bildet sich zunächst ein rotes Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Nach dem Zerreiben mit Wasser nimmt das Produkt eine gelbliche Farbe an und geht beim Kochen mit einem Gemisch von viel Alkohol und wenig Wasser bis auf Spuren in Lösung. Der Rückstand bildet das schon oft genannte Kondensationsprodukt. Die Dichlorbenzoylverbindung erhält man aus der Lösung in verzweigten, sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 161°.

I. 0,1108 g gaben 0,2246 g CO_2 und 0,0345 g H_2O.
II. 0,1674 g „ 6,1 ccm N bei 20° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	55,57	55,26	— %
H	3,39	3,48	— „
N	4,32	—	4,24 „

Phenylhydrazon, $C_{21}H_{17}O_2N_3Cl_2$, gelbliche Nadeln vom Schmp. 225°.

0,1196 g gaben 10,3 ccm N bei 17° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,15	10,10 %

2(p)-Brombenzoylamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{15}H_{12}O_3NBr = C_6H_3(OCH_3)(NHCOC_6H_4Br)CHO$. Beim Schütteln des Aminoaldehyds mit p-Brombenzoylchlorid und Natronlauge schied sich die Brombenzoylverbindung sehr bald in orangefarbenen, zusammengeballten Massen ab und gab aus verdünntem Alkohol bei 134° schmelzende Prismen.

I. 0,1030 g gaben 0,2030 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.
II. 0,2090 g „ 7,6 ccm N bei 22° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	53,91	53,75	— %
H	3,59	3,87	— „
N	4,19	—	4,21 „

Phenylhydrazon, $C_{21}H_{18}O_2N_3Br$, weiße prismatische, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 192°.

0,0858 g gaben 7,4 ccm N bei 24° und 757 mm.

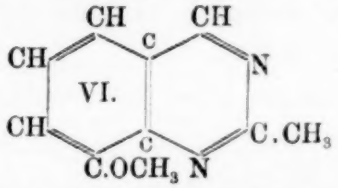
	Berechnet:	Gefunden:
N	9,91	9,87 %

Es ist bisher in keiner Weise möglich gewesen, in den Aminoaldehyd eine p-Nitrobenzoylgruppe einzuführen. Nach Schotten-Baumann, bei Anwendung von Natronlauge sowohl als auch von Kaliumbicarbonatlösung, entstand ausschließlich das Kondensationsprodukt vom Schmp. 265°. Ein Versuch, das p-Nitrobenzoylchlorid auf den Aminoaldehyd in Pyridinlösung einwirken zu lassen, führte zwar zu einem krystallinischen Produkte, in dem aber nicht die gewünschte p-Nitrobenzoylverbindung vorliegt. Hiergegen sprach der höher gefundene Wert für C und vor allem der Umstand, daß bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unter Druck nicht der beabsichtigte Chinazolinringschluß eintrat, sondern das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde. Die in Pyridinlösung mit p-Nitrobenzoylchlorid gewonnene Verbindung, deren Konstitution wegen Mangel an Material nicht geklärt werden konnte, bildete ein gelbes Krystallpulver aus Alkohol, schmolz bei 202° und gab bei der Analyse die Werte C = 61,56, H = 4,43 und N = 9,05%. (Ein Nitrobenzoylamino-methoxybenzaldehyd fordert C = 60,0, H = 4,0 und N = 9,33%.) Ein anderer mit Phenacetylchlorid am Aminoaldehyd in Pyridinlösung angestellter Versuch lehrte, daß Pyridin nicht ohne weiteres die Natronlauge bei Schotten-Baumann ersetzen kann, denn statt des bei 98° schmelzenden Phenacetylderivats entstand ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 130°. Bei Alkoholen und Phenolen hat sich bekanntlich für die Einführung von Säureresten Pyridin als Lösungsmittel als brauchbar erwiesen, während es dem Aminoaldehyde gegenüber versagt hat.

III. Synthesen der Chinazolinderivate

2-Methyl-8-methoxychinazolin, $C_{10}H_{10}ON_2$ (Formel VI), entsteht glatt, wenn man 2-Acetyl-3-methoxybenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks im Rohr etwa 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt.

Wird ein Überschuß von Ammoniak verwendet, so bildet der Rohrinhalt keine klare Lösung, sondern enthält einen Boden-



körper, das schon oft genannte Kondensationsprodukt. Das Chinazolin gewinnt man aus der klaren alkoholischen Lösung beim Abdampfen des Alkohols zunächst als öliges, beim Reiben mit einem Glasstabe aber fest werdendes Produkt. Zur Reinigung löst man es in Essigäther und läßt nach Zusatz von Petroläther einige Zeit stehen. Man gewinnt so schneeweiße, stark lichtbrechende, kleine Krystalle vom Schmp. 128°.

I. 0,1804 g gaben 0,4540 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.
II. 0,1474 g „ 20 ccm N bei 19° und 769 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	68,96	68,63	— %
H	5,74	6,01	— „
N	16,09	—	16,05 „

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}ON_2)_2.H_2PtCl_6$, wird sofort krystallinisch erhalten, wenn man zur salzsauren Lösung des Chinazolins Platinchlorid gibt. Es entsteht dann ein mikrokrystallinischer, aus kleinen quadratischen, sternförmig angeordneten Blättchen bestehender Niederschlag.

0,0936 g gaben 0,240 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,75	25,64 %

Quecksilberdoppelsalz, $(C_{10}H_{10}ON_2)_2H_2HgCl_4$, entsteht als tieforangeroter mikrokrystallinischer Niederschlag, wenn man Quecksilberchloridlösung zu einer verdünnten Lösung der Base in Salzsäure gibt. Das Salz besteht aus kleinen Krystallen, die zu dicken Warzen zusammengelagert sind. Das Salz ist wasserfrei und schmilzt bei 140°.

I. 0,2796 g gaben 0,0934 g HgS.
II. 0,2200 g „ 0,0746 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Hg	28,96	28,8	29,23 %

Pikrat, $C_{10}H_{10}ON_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich nach kurzem Stehen ab, wenn man Base und Pikrinsäure, beide in Alkohol gelöst, zusammengibt. Intensiv gelbe, mikroskopisch kleine Stäbchen vom Schmp. 118°.

0,1215 g gaben 17,9 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,37	17,18 %

2-n-Propyl-8-methoxychinazolin, $C_{12}H_{14}ON_2$. Als anfangs das n-Butyrylderivat des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit einem Überschuß von alkoholischem Ammoniak im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt worden war, bestand der Rohrinhalt zum Teil aus einem festen Produkte und zum Teil aus einer alkoholischen Lösung. Letztere enthielt das Propylmethoxychinazolin, während das in Alkohol unlöslösliche Produkt aus dem Kondensationsprodukte des Aminoaldehyds (siehe Analyse X, S. 126) bestand. Reines Chinazolinderivat ohne jedes Nebenprodukt wurde gewonnen, als die Butyrylverbindung mit der genau berechneten Menge von alkoholischem Ammoniak einige Stunden erhitzt wurde. Der klar gebliebene Rohrinhalt gab nach dem Verdunsten des Alkohols das krystallinische Chinazolin, das man am besten aus einem Gemisch von Essigäther und Petroläther umkrystallisiert. Man gewinnt dann gelbliche Stäbchen vom Schmelzpunkt 60°.

0,1204 g gaben 14,2 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,86	13,66 %

Bei diesem Propylmethoxychinazolin bereitete die Darstellung von Salzen bzw. Doppelsalzen besondere Schwierigkeiten. Ein Chlorhydrat durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung der Base zu bereiten, scheiterte an der Unbeständigkeit dieses Salzes. Platinchlorid erzeugte in einer salzsauren Lösung der Base anfangs überhaupt keine Fällung und nach sehr langem Stehen hatte sich nur eine Spur eines amorphen Produkts abgeschieden. Besser gelang die Darstellung der folgenden Salze.

Golddoppelsalz, $C_{12}H_{14}ON_2.HAuCl_4$. Dieses in roten Warzen krystallisierende Salz hatte sich nach etwa 12stündigem Stehen einer mit Goldchlorid versetzten Lösung der Base in

konzentrierter Salzsäure abgeschieden. Es erwies sich als wasserfrei und schmolz bei 116°.

0,0648 g gaben 0,234 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	36,40	36,11 %

Pikrat, $C_{12}H_{14}ON_2.C_6H_2(NO_2)_3OH + 2H_2O$. Wenn man Base und Pikrinsäure, beide in Alkohol gelöst, zusammengibt, so scheidet sich dieses Salz nach mehrstündigem Stehen als kanariengelbe mikrokrystallinische Fällung aus, die aus mikroskopisch kleinen, sechskantigen Prismen besteht. Das Salz ist H_2O-haltig und schmilzt bei 140°.

I. 0,2698 g verloren bei 105° an Wasser 0,0198 g.
II. 0,1438 g wasserhaltiges Salz gaben 18,2 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$2H_2O$	7,7	7,34	— %
N	14,9	—	14,73 „

2-Phenyl-8-methoxychinazolin, $C_{15}H_{12}ON_2$. Wird der 2-Benzoylamino-3-methoxybenzaldehyd mit der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks im Rohr 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, so bildet nach dem Erkalten der Rohrinhalt eine klare Lösung. Verdampft man aus dieser den Alkohol, so erhält man eine gelbe klebrige Masse, die durch Wasserdampfdestillation nicht zu reinigen war. Sie wurde daher in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge wieder gefällt, mit Äther entzogen, die ätherische Ausschüttelung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium vom Äther befreit und das so gewonnene, zähe gelbe Öl, das beim Stehen oder Reiben erstarrt, aus Alkohol unter Zusatz von viel Wasser krystallisiert. Weiße, bei 99° schmelzende Blättchen.

I. 0,1276 g gaben 0,3572 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.
II. 0,0826 g „ 8,5 ccm N bei 17° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	76,27	76,34	— %
H	5,08	5,36	— „
N	11,86	—	12,0 „

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{12}ON_2)_2H_2PtCl_6 + 1\,^1/_2\,H_2O$. Zusammengeben der salzsauren Lösung der Base und Platin-

chlorid gibt zunächst keine Fällung. Erst nach etwa halbtägigem Stehen scheiden sich orangefarbene Öltröpfchen ab, die nach weiterem 2tägigem Stehen zu ziegelroten Klumpen erstarrt sind. Unter dem Mikroskop ist eine Krystallstruktur nicht zu erkennen. Bei 105° trat ein Gewichtsverlust ein.

I. 0,1423 g gaben bei 105° einen Gewichtsverlust von 0,0050 g.
II. 0,1382 g bei 105° getrocknetes Salz gaben 0,0306 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$1^1/_2 H_2O$	2,97	3,51	— %
Pt	22,13	—	22,14 „

Pikrat, $C_{15}H_{12}ON_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei diesem Pikrat erfolgt die Abscheidung sofort beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure. Gelbe Nadeln vom Schmp. 178°.

0,0806 g gaben 10,4 ccm N bei 18° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,05	15,03 %

Auch ein krystallisiertes Perchlorat wurde erhalten, als die alkoholische Lösung der Base mit einer wäßrigen Lösung von Überchlorsäure tagelang stehen blieb. Es schieden sich erst ölige Tropfen aus, die allmählich zu harten Krystalldrusen erstarrten. Die Darstellung eines Jodmethylats aus dem 2-Phenyl-8-methoxychinazolin mißglückte insofern, als hierbei nur ein harziges, leider nicht zu reinigendes Produkt entstand. Ebenso ungünstig verliefen Oxydations- und Reduktionsversuche der genannten Base, so daß sie in Anbetracht der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht fortgesetzt wurden.

2-Benzyl-8-methoxychinazolin, $C_{16}H_{14}ON_2$, entsteht, wenn die Phenacetylverbindung des Aminoaldehyds mit der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks einige Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt wird. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge wieder gefällt und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 88°.

0,0620 g gaben 6 ccm N bei 24° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,2	11,03 %

Bei dieser Base gelang weder die Darstellung eines Pikrats noch die eines Perchlorats, obgleich möglichst konzentrierte Lösungen benutzt wurden und sehr lange stehen blieben. In salzsaurer Lösung gab Goldchlorid keine Fällung und Platinchlorid nur amorphe, nicht krystallinisch zu erhaltende Produkte. Als die mit Platinchlorid erhaltenen Fällungen analysiert wurden, ergaben sich stets zu niedrige und nie übereinstimmende Werte für Platin. Die Benzylverbindung ist das einzige in dieser Arbeit beschriebene Chinazolinderivat, von dem ein einwandfreies Salz oder Doppelsalz nicht erhalten werden konnte.

2-p-Tolyl-8-methoxychinazolin, $C_{16}H_{14}ON_2$, analog den früheren Verbindungen aus 2-p-Toluylamino-3-methoxybenzaldehyd und alkoholischem Ammoniak bereitet, liefert der klare Rohrinhalt nach dem Verdunsten des Alkohols eine gelbe, nach kurzem Stehen erstarrende Flüssigkeit. Aus Ligroin krystallisiert, gewinnt man weiße balkenförmige Krystalle vom Schmp. 70°.

0,0610 g gaben 5,9 ccm N bei 24° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,2	11,03 %

Das Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$, entstand, als eine alkoholische Lösung des Chinazolins nach Zugabe von verdünnter Salzsäure und Platinchlorid einige Zeit stehen blieb. Hierbei schieden sich breite, gezahnte, zum Teil sternförmig angeordnete gelbe Krystalle ab.

I. 0,0714 g gaben bei 105° einen Gewichtsverlust von 0,0049 g.
II. 0,0665 g getrocknetes Salz gaben 0,0140 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$4H_2O$	7,3	6,86	— %
Pt	21,45	—	21,05 „

Das Pikrat, $C_{16}H_{14}ON_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet sich sofort beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der Komponenten. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 169°.

0,0594 g gaben 7,4 ccm N bei 19° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,61	14,58 %

2-o-Chlorphenyl-8-methoxychinazolin, $C_{15}H_{11}ON_2Cl$, bildete sich als 2-o-Chlorbenzoylamino-3-methoxybenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge von alkoholischem Ammoniak 5 Stunden im Rohr erhitzt wurde. Als der klare Rohrinhalt langsam verdunstete, enstand eine krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Kurze, farblose Stäbchen vom Schmp. 118°.

0,0976 g gaben 8,9 ccm N bei 18° und 739 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,35	10,40 %

Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{11}ON_2Cl)_2H_2HgCl_4$, dieses gelb gefärbte, mikrokrystallinische Doppelsalz entsteht, wenn man Quecksilberchlorid zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure gibt.

0,1764 g gaben 0,0466 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	22,66	22,77 %

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{11}ON_2Cl)_2H_2PtCl_6$, aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base in Salzsäure nach kurzem Stehen in gelblichen Blättchen abgeschieden.

0,0676 g gaben 0,0140 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,53	20,71 %

2(2,4)-Dichlorphenyl-8-methoxychinazolin, $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2$. Wird der 2(2,4)-Dichlorbenzoylamino-3-methoxybenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge von alkoholischem Ammoniak 2 Stunden im Rohr erhitzt, so entsteht nach Verdunsten des klaren Rohrinhalts ein öliges, beim Reiben aber fest werdendes Produkt, das man am besten aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Kleine gelbe, stark lichtbrechende Krystalle. Schmp. 132°.

I. 0,1248 g gaben 0,2694 g CO_2, 0,0338 g H_2O und 0,1180 g AgCl.
II. 0,1032 g „ 8 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	59,03	58,87	— %
H	3,28	3,03	— „
N	9,18	—	9,06 „
Cl	23,26	23,39	— „

Pikrat, $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, beim mehrtägigen Stehen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in Form gelber, bei 105° schmelzender Krystalle erhalten.

0,1022 g gaben 11,2 ccm N bei 17° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,11	12,97 %

2(p)-Bromphenyl-8-methoxychinazolin, $C_{15}H_{11}ON_2Br$, wurde analog den früheren Verbindungen aus der p-Brombenzoylverbindung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds bereitet. Der klare Rohrinhalt gab nach dem Verdunsten des Alkohols eine krystallinische Masse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schwierig zu krystallisieren ist. Am besten krystallisiert man aus möglichst wenig Alkohol, man erhält dann farblose, balkenförmige Prismen vom Schmp. 127°.

0,1144 g gaben 8,6 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,89	8,82 %

Pikrat, $C_{15}H_{11}ON_2Br.C_6H_2(NO_2)_3OH$, nach langem Stehen aus der alkoholischen Lösung der Komponenten abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe, bei 129° schmelzende Prismen.

0,0648 g gaben 7,3 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,87	12,96 %

Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{11}ON_2Br)_2H_2HgCl_4$, dieses gelb gefärbte, aus kleinen, sternförmig angeordneten Krystallen bestehende Doppelsalz bildet sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure.

0,1970 g gaben 0,0476 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	20,59	20,83 %

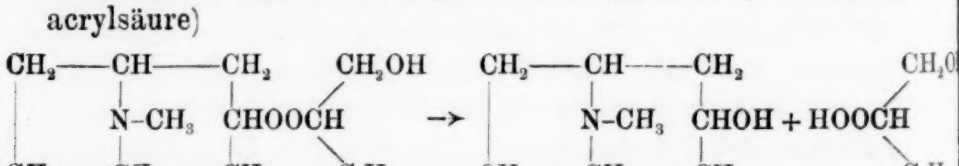
Zur Darstellung des Homatropins

Von

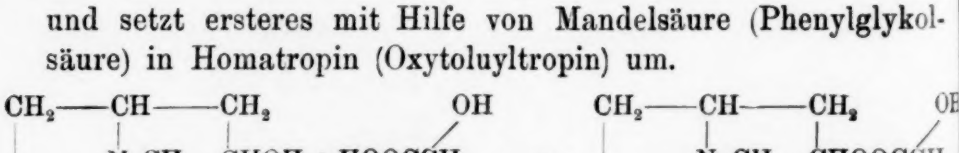
F. Chemnitius

(Eingegangen am 23. Juli 1927)

Die bei der Atropindarstellung[1]) anfallenden Endlaugen, deren Verarbeitung auf reines Atropin nicht mehr ohne wesentliche Schwierigkeiten durchgeführt werden kann, sind ein brauchbares Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Tropins $C_8H_{15}NO$, der Muttersubstanz einiger therapeutisch wichtiger Körper, darunter des Homatropins $C_{16}H_{21}NO_3$. In kleineren Mengen enthalten diese nicht mehr krystallisationsfähigen Laugen neben Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ noch Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$, aber auch dieses kann auf einfache Weise nicht mehr isoliert, sondern muß erst in Tropin und Atropasäure gespalten werden. Selbstverständlich ist eine Gewinnung des Homatropins auch aus reinem Atropin glatt möglich, jedoch wird bei der fabrikatorischen Darstellung stets der Preis des Ausgangsmaterials ausschlaggebend, also die Ausnutzung der sonst wertlosen Endlaugen sehr willkommen sein. Mittels Bariumhydroxyd bewerkstelligt man die Spaltung des darin vorhandenen Atropins in Tropin und Tropasäure (α-Phenylhydracrylsäure)



und setzt ersteres mit Hilfe von Mandelsäure (Phenylglykolsäure) in Homatropin (Oxytoluyltropin) um.



[1]) Dies. Journ. [2] **116**, 276 (1927).

Unter Einwirkung von 5 prozent. Salzsäure bei gleichzeitiger Erwärmung kann aus Tropin und Tropasäure wieder Atropin gebildet werden[1]), eine für die Verwertung der oben genannten Endlaugen wichtige Synthese. Durch Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid[2]) oder konzentrierter Schwefelsäure[3]) wird daraus wieder Apoatropin erhalten. Da das Homatropin ein ebenso starkes Mydriaticum repräsentiert wie das Atropin, aber seine Wirkung im Gegensatz zu jenem nur etwa 12 Stunden vorhält, so wird es stets eine gewisse therapeutische Bedeutung behalten. Seine fabrikatorische Herstellung sei deshalb im nachstehenden erläutert.

Tropasäure

Je 1 kg der Atropinendlaugen oder der aus den Ätherauszügen resultierenden sirupösen Rückstände werden in etwa 15 Liter fassende Porzellanschalen verteilt und auf dem Wasserbade mit je 10 kg destilliertem Wasser übergossen. Zu dem Inhalt einer jeden Schale setzt man allmählich 1 kg Bariumhydroxyd und erhitzt bei ständigem Rühren und unter regelmäßiger Ergänzung des verdunsteten Wassers 4 Tage lang, wobei man täglich noch weitere 100 g Bariumhydroxyd zufügt. Nach Ablauf dieser Zeit wird das zähe Reaktionsgemisch so fest, daß es nur schwer durchgerührt werden kann. An der Hand einer Probe überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Umsetzung, indem man mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, vom Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Entsteht dabei ein Niederschlag, so ist die Reaktion noch nicht vollendet und muß noch mehrere Tage lang fortgesetzt werden. Ist hingegen keine nennenswerte Trübung mehr wahrzunehmen, so trennt man die Flüssigkeit von dem braunen Rückstand, fällt das in Lösung befindliche Bariumhydroxyd mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) aus und saugt vom Bariumsulfat ab. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbade der größte Teil der Tropasäure aus, während der Rest der Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entzogen und nach dem Abdestillieren

[1]) Ber. **12**, 941 (1879); **13**, 104 (1880).
[2]) Ar. 1894, 430. [3]) Ann. Chem. **277**, 290.

des letzteren gewonnen wird. Durch Umkrystallisation aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle erhält man die Tropasäure rein vom Schmp. 117—118°.

Tropin

Die von der Tropasäure befreite saure Lösung wird zur Abtrennung der letzten Anteile unzersetzten Atropins mit Ammoniak oder Kaliumcarbonat versetzt und dann mehrmals ausgeäthert. Wenn auf diese Weise die Reste des Alkaloides, die sich im allgemeinen nur in unbedeutenden Mengen vorfinden, entfernt sind, fällt man mit 35 prozent. Natronlauge das Tropin quantitativ aus. Dieses wird in Äther aufgenommen und bildet nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die zwecks Reinigung im Wasserstoffstrom der Destillation unterworfen wird. Dabei geht das Tropin bei 230° über; der Rückstand, der erst bei 242° siedet, besteht teilweise aus Scopolin und kommt für eine Weiterverarbeitung nicht in Betracht. Aus Alkohol kann zwar das Tropin durch Umkrystallisation in farblosen Nadeln erhalten werden, aber diese Operation ist meist nicht nötig, weil es sofort weiter verarbeitet wird.

Homatropin

Die Überführung des Tropins und der Mandelsäure zu Homatropin erfolgt in wäßriger Lösung mit Hilfe von Salzsäure. Zu diesem Zwecke werden 500 g Tropin und 600 g Mandelsäure in einer ungefähr 10 Liter fassenden Porzellanschale mit 5 Liter einer 10 prozent. Salzsäure gelöst und unter dauerndem Rühren und zeitweiser Ergänzung von 10 prozent. Salzsäure 4 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Zum Schluß wird das Reaktionsgemisch auf etwa 3 Liter eingeengt; nach dem Erkalten wird ihm die nicht in Reaktion gegangene Mandelsäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entzogen und nach dem Abdunsten des letzteren für weitere Verwendung wiedergewonnen.

Die von der Mandelsäure befreite Lösung versetzt man in einer großen Porzellanschale mit Kaliumcarbonat im Überschuß bis zur starken Alkalität, wobei man jedoch wegen der stürmisch eintretenden Kohlensäureentwicklung sehr vorsichtig und langsam zu Werke gehen muß. Ist die Reaktion voll-

ständig beendet, so extrahiert man der wäßrigen Flüssigkeit durch 6—7 maliges Ausschütteln mit Äther das gebildete Homatropin, darf allerdings diese Manipulation nicht zu häufig wiederholen, damit das unverbrauchte Tropin nicht mit in Lösung geht. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man das Homatropin als gelblich gefärbte sirupöse Flüssigkeit, die man zur Krystallbildung sofort in das Hydrobromid überführt, indem man die Base in 25 prozent. Bromwasserstoffsäure (die Darstellung geschieht in der bekannten Weise aus rotem Phosphor und Brom) bis zur schwach sauren Reaktion löst. Bei Impfung mit einem Krystall des Salzes beginnt sehr bald die Krystallisation und ist nach 2 tägigem Stehen im Eisschrank beendet. Dann zerstört man mittels eines Porzellanspatels das Krystallkonglomerat, saugt ab und wäscht mit etwas Eiswasser nach. Man erhält so ein fast weißes Produkt, das ohne Umkrystallisation nach erfolgter Lufttrocknung auf die reine Base verarbeitet werden kann. Aus den Mutterlaugen wird nach dem Verdünnen mit Wasser, mehrmaligem Ausäthern und Alkalisieren mit Kaliumcarbonat der Rest des Homatropins gewonnen, der nach der angegebenen Methode wieder in Hydrobromid umgesetzt wird.

Zur Herstellung der reinen Base löst man 200 g des Hydrobromids in 800 ccm warmen destillierten Wassers, übersichtet in einem 4 Liter fassenden Scheidetrichter mit 800 g Äther und alkalisiert vorsichtig mit 500 g einer 50 prozent. Lösung von Kaliumcarbonat. Die dabei eintretende Trübung der wäßrigen Zone wird jeweilig durch Umschütteln in dem Äther gelöst und dann die abgetrennte Ätherschicht nach einer Rollflasche abgelassen. Man wiederholt das Ausäthern noch zweimal, vereinigt die ätherischen Lösungen, trocknet sie über Kaliumcarbonat, filtriert in einen Kolben und destilliert den Äther bis auf etwa 200 ccm ab. Den Kolbenrückstand gießt man in eine Porzellanschale, impft mit einem Krystall und beendet durch 2—3 tägiges Stehen im Eisschrank die Krystallisation. Nach Zerstörung des Krystallkonglomerates wird die reine Base auf ein Saugfilter gebracht, mit etwas Äther nachgewaschen und bei 50° getrocknet. Schmp. etwa 95°. Die Mutterlaugen und sonstigen Rückstände werden wieder auf Hydrobromid verarbeitet.

Homatropinhydrobromid

Das reine Hydrobromid gewinnt man durch Umkrystallisation des rohen Salzes entweder durch Lösen in der gleichen Menge heißen Wassers, Entfärbung mittels 1 % Tierkohle, Filtration und 3tägigem Stehen im Eisschrank oder durch Lösen in der doppelten Menge heißen Alkohols bei allmählicher Wasserzugabe bis zur vollständigen Lösung, Kochen mit Entfärbungskohle, Filtration und Zusatz von Äther zu dem Filtrat bis zur beginnenden Trübung unter allmählicher Vermehrung desselben, wobei sich das Hydrobromid quantitativ abscheidet. In beiden Fällen wird dann das reine Salz nach dem Absaugen mit etwas Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Schmp. ungefähr 214°.

Homatropinhydrochlorid

Das salzsaure Salz des Homatropins stellt man aus der über das Hydrobromid gereinigten Base her, indem man diese nicht erst zur Krystallisation bringt, sondern nach dem Abdestillieren des Äthers noch in ihrer öligen Beschaffenheit in der doppelten Menge warmen absoluten Alkohols löst und nach dem Erkalten der Lösung mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert. Durch allmählich vermehrten Zusatz von Äther wird das Hydrochlorid quantitativ ausgefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 50° getrocknet.

Homatropinsulfat

Aus der über das Hydrobromid gereinigten, öligen, in der gleichen Menge absoluten Alkohols gelösten Base gewinnt man durch Zusatz von $^1/_2$ Mol absolut alkoholischer Schwefelsäure bei Einhaltung der Alkalität das Sulfat, das nach Ätherzusatz in der bekannten Weise abgeschieden, abgesaugt und bei 50° getrocknet wird.

Homatropinsalicylat

Die Bildung des Salicylates erfolgt analog der Darstellungsweise der bereits angeführten Salze in alkoholischer Lösung durch Zugabe von der berechneten Menge reiner Salicylsäure.

Zur Herstellung des Arecolins

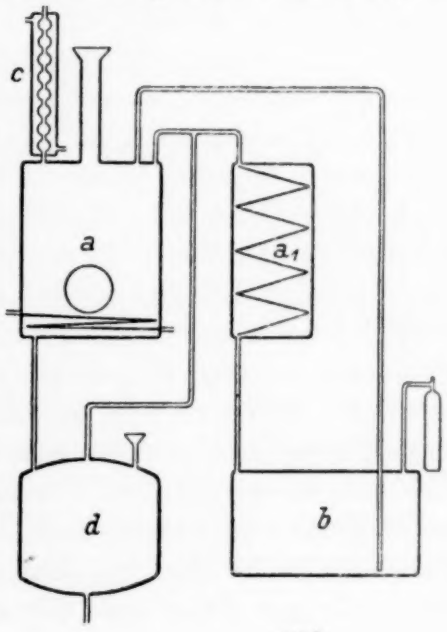
Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 29. Juli 1927)

In den Areca- oder Betelnüssen, den Samen der Arecapalme (Areca Catechu) findet sich neben anderen Basen das Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, in einer Menge von 0,3%, jedoch ist wie bei allen Drogen der Alkaloidgehalt sehr wechselnd. Vor Ankauf der Ware wird unter allen Umständen eine quantitative Bestimmung des Arecolins in mindestens zwei übereinstimmenden Analysen durchgeführt werden müssen, die in ihren Einzelheiten der Darstellungsmethode vollkommen analog sind. Es erübrigt sich daher, auf den Gang der Voruntersuchung einzugehen, da dieser ohne weiteres aus der Beschreibung des Fabrikationsverfahrens entnommen werden kann.

Zur Verarbeitung werden jeweilig 500 kg Arecanüsse in einer Schlagkreuzmühle bis zur Hirsekorngröße zerkleinert, in einem Holzkasten mit ungefähr der Hälfte des Drogengewichtes an 10prozent. Pottaschelösung gut durchfeuchtet und zum Antrocknen 2 Stunden auf einer Papierunterlage ausgebreitet. Durch ein Einfüllrohr bringt man das Mahlgut auf einer Strohunterlage in einen Extraktionszylinder (*a*) von 4 cbm Inhalt und überschichtet dasselbe mit Äther, den man mittels komprimierten Stickstoffs aus einem außerhalb des Fabrikationsgebäudes in die Erde eingebauten Reservoir (*b*) hoch-



drückt. Dann wird mit Heizschlange langsam angewärmt, wobei der Äther zum Sieden kommt und in dem Rückflußkühler (c) sich wieder kondensiert. Nach 2 Stunden läßt man den ersten Auszug in eine tiefer gelegene, mit Manteldampf heizbare Destillationsblase von 1 cbm Fassungsvermögen (*d*) und destilliert einen Teil des Äthers über einen Kühler (a_1) nach dem Reservoir zurück. Das Extraktionsgut wird noch zweimal mit Äther in der gleichen Weise behandelt und beim dritten Auszuge eine Probe von 250 ccm durch Abdestillieren des Äthers über 10 ccm einer 10 prozent. Essigsäure sowie anschließender Filtration und Abstumpfung mit Ammoniak mittels Kaliumcarbonat auf den Alkaloidgehalt geprüft. Wenn dabei nur noch eine schwache Trübung entsteht, so ist die Extraktion beendet, und die vereinigten Extrakte werden in der Blase bis auf etwa 80 Liter abdestilliert, während der in der Droge zurückgehaltene Äther über den Kühler (a_1) nach dem Tank abgetrieben wird. Um Verunreinigungen durch Rost zu verhüten, wählt man die Apparatur aus Kupfer. Von der konzentrierten ätherischen Lösung werden die wäßrigen Anteile abgezogen, zur späteren Verarbeitung aufgehoben und erstere in etwa 20 Liter fassende Kolben gefüllt, worin sie mit 50 prozent. Essigsäure unter Durchrühren so lange versetzt wird, wie noch eine Trübung wahrzunehmen ist. Danach schüttelt man nochmals kräftig um, setzt zu jedem Kolben 1 Liter destilliertes Wasser und destilliert den Äther vollständig ab. Sobald dies geschehen ist, wird der Kolbeninhalt noch warm in entsprechend große Porzellanschalen gegossen, auf einem Wasserbade zur Vertreibung der letzten Spuren Äther unter Umrühren wiederum erhitzt und über Nacht der Abkühlung überlassen, wobei die oben schwimmende Fettschicht erstarrt, so daß die darunter befindliche wäßrige Lösung bequem abgegossen werden kann. Man schmilzt das abgetrennte Fett auf dem Wasserbade nochmals, rührt mit 1 Liter Wasser an, läßt wieder erstarren, zieht die wäßrige Lösung ab und wiederholt diese Operation mehrmals, damit auch das im Fett enthaltene Alkaloid gewonnen wird. Die sauren vereinigten Flüssigkeiten werden filtriert und in einer großen Rollflasche mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser fast farblos bleibt. Ist dies erreicht, so überschichtet man abermals mit Äther und übersättigt mit Kaliumcarbonat, um

das Arecolin in diesen überzuführen. Je größer der Überschuß an Pottasche ist, um so leichter und schneller geht die Erfassung des Alkaloids vor sich. Zur quantitativen Gewinnung der Base werden die Flüssigkeiten noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, sämtliche ätherischen Lösungen vereinigt, über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und durch Destillation vom Äther befreit. Auf diese Weise erhält man die Arecolinbase als in dem Kolben verbleibenden Rückstand bereits so rein, daß sie in dieser Form zur Verarbeitung auf ihre Salze direkt verwendbar ist.

Sie wird mit warmem absoluten Alkohol gelöst, die Lösung in weithalsige Flaschen filtriert in der Weise, daß deren Fassungsvermögen mindestens dem 5—6 fachen Volumen des gewonnenen Arecolins entspricht, und mit Alkohol auf die doppelte Gewichtsmenge der Base ergänzt. Gleichzeitig stellt man die erforderliche Menge einer alkoholischen 50 prozent. Bromwasserstoffsäure her, indem man Bromwasserstoffgas aus rotem Phosphor und Brom in der bekannten Weise entwickelt und in Alkohol einleitet. Wenn die alkoholische Arecolinlösung vollständig erkaltet ist, fügt man unter Rühren Bromwasserstofflösung bis zur schwach sauren Reaktion zu, wozu im allgemeinen für jedes Kilo Arecolinbase 1,1 kg erforderlich sein werden. Darauf setzt man Äther bis zur beginnenden Trübung zu, entfernt diese durch Zugabe kleiner Mengen absoluten Alkohols, impft mit einem Krystall von Arecolinhydrobromid und überläßt das Gemisch im Eisschrank 24 Stunden der Krystallisation. Mittels eines Porzellanspatels werden die zusammenhängenden Krystalle zerkleinert, mit etwas Äther die Lösung nachgefällt, abgesaugt, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther im Verhältnis 1 : 1 gewaschen und mit Äther nachgespült. Nach dem Trocknen innerhalb 12 Stunden bei 50—60° erhält man das Präparat rein mit einem Schmelzpunkt von 170°.

Die Aufarbeitung der oben erwähnten wäßrigen Laugen vollzieht sich in der Weise, daß man dieselben mit Essigsäure ansäuert, durch Spitzbeutel filtriert, mit Äther bis zu dessen Farblosigkeit ausschüttelt, mit Kaliumcarbonat alkalisch macht und dreimal mit Äther extrahiert. Letzteres ist meistens mit Schwierigkeiten verknüpft, weil die Flüssigkeit infolge von Emulsionsbildung sich nicht scharf von der ätherischen Schicht

trennen läßt. Aus der ätherischen Lösung wird die Base nach dem Abdestillieren des Äthers als Rückstand erhalten, in das Hydrobromid umgesetzt und, da sie noch nicht den nötigen Reinheitsgrad besitzt, mit den Rückständen, die nach dem Abdestillieren der Alkohol–Äther-Mutterlauge aus der Hydrobromidherstellung erhalten werden, zusammen verarbeitet, indem man diese mit der doppelten Menge destillierten Wassers löst, mit Äther ausschüttelt, mittels Kaliumcarbonat alkalisch macht, die freie Base in Äther aufnimmt und nach dem Abdestillieren desselben aus 90 prozent. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Mit Hilfe von Bromwasserstoff kann sie dann in das reine Hydrobromid umgesetzt werden.

Die Ausbeute an Arecolinhydrobromid beträgt, bezogen auf die angewandte Droge, 0,35—0,4%, die monatliche Produktion unter den beschriebenen Verhältnissen mit Hilfe von vier Arbeitskräften 4 kg.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig

Über die ketoide und lactoide Form der Benzil-o-carbonsäure

Von

A. Hantzsch

(Eingegangen am 23. Juli 1927)

In einer soeben in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit „Über die Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie bei δ-Aldehydsäuren und δ-Ketonaldehyden“ [1]) glaubt H. Meerwein behaupten zu dürfen (a. a. O. S. 231), es sei „noch nicht einwandfrei bewiesen, ob die gelbe und farblose Form der Benzil-o-carbonsäure wirklich, wie es Hantzsch und Schwiete [2]) annehmen, der Diketon- und der Oxylactonform entsprechen“, da „mit dieser Annahme die Graebesche Beobachtung [3]) unvereinbar ist, daß beide Formen, in Alkohol gelöst, durch vorsichtigen Säurezusatz unverändert zurückgenommen werden“. Hiernach soll sogar eine Wiederaufnahme der Untersuchungen über die Benzil-o-carbonsäure wünschenswert erscheinen. Daß dieser Satz Graebes, dessen Wortlaut allerdings so gedeutet werden könnte, als ob sowohl die gelbe Ketonsäure als auch die farblose Lactonsäure in Alkali ohne Veränderung der Farbe gelöst seien und dann auch beide Säuren unverändert ausgefällt werden könnten, ist aber unrichtig; und daß dem so ist, hätte H. Meerwein unserer Arbeit bei sorgfältiger Durchsicht entnehmen müssen, statt indirekt zu bemängeln, daß wir Beobachtungen von grundlegender Bedeutung außer acht gelassen hätten und dadurch unsere Ergebnisse entwertet

[1]) Dies. Journ. [2] **116**, 229 (1927).
[2]) Ber. **49**, 213 (1915).
[3]) Ber. **23**, 1345 (1890).

worden seien. Denn die Angabe Graebes, die wir selbstverständlich sorgfältig geprüft haben, ist durch die folgenden Sätze unserer Publikation (a. a. O. S. 221) widerlegt: „Während die isomeren Ester und Säurechloride als Nicht-Elektrolyte von Lösungsmitteln natürlich (abgesehen von der Zersetzung der echten Säurechloride durch Alkohole und Wasser) unverändert gelöst werden, gehen die Elektrolyte, d. i. die Säuren und Salze, beim Lösungsvorgang im allgemeinen ineinander über und bilden Lösungsgleichgewichte, die von beiden Seiten mit unmeßbarer Geschwindigkeit erreicht werden. Praktisch liegen sie stets sehr weitgehend auf der Seite der gelben echten Ketoformen.“ Ferner (a. a. O. S. 223): „alle Lösungen der farblosen Säure, sogar die Chloroformlösung bei −40°, werden sofort gelb und optisch identisch mit den Lösungen der gelben Säure.“ Dasselbe gilt auch, wie ebenda bemerkt ist, für das im Unterschied zu allen übrigen gelben Salzen farblose Silbersalz der Monocarbonsäure, das sich sofort gelb löst, und auch für die meist farblosen, also lactoiden Salze der Dicarbonsäure (a. a. O. S. 224).

Hiernach werden die farblose echte Oxylactonsäure und deren im festen Zustand farblose Salze beim Lösungsvorgang sofort fast vollständig in die isomeren gelben Ketoformen, die echten Benzilderivate verwandelt.

Denn da, wie wir ebenfalls veröffentlicht haben, alle gelben Lösungen der Säure und ihrer Salze optisch mit denen des gelben Ketoesters nahezu identisch und von denen des farblosen Lactonesters sehr verschieden sind (s. Tafel III auf S. 222), so enthalten auch erstere praktisch fast ausschließlich die ketoiden Formen und speziell die Säurelösungen höchstens sehr weit nach der Ketonsäure verschobene Gleichgewichte (Ketonsäure ⇌ Oxylacton) (s. S. 221), die sich aber auch nach obigen Mitteilungen unmeßbar rasch bei jedem Lösungsvorgang einstellen.

Der Irrtum Graebes, daß aus den stets (gelben) alkalischen Lösungen des farblosen Oxylactons durch vorsichtigen Säurezusatz letzteres unverändert zurückgewonnen werde, ist, in Erweiterung seiner richtigen Angabe, daß man aus wäßrigen oder verdünnt alkoholischen Lösungen der Säure gewöhnlich ein Gemenge weißer und gelber Krystalle erhält, wohl dadurch

entstanden, daß man durch plötzliches Ausfällen der heißen alkoholischen Lösungen mit Wasser fast nur die gelbe Ketosäure, dagegen beim langsamen Verdunsten vorwiegend das farblose Lacton erhält. Dieser in der Dissertation von Dr. Schwiete (Leipzig 1914) enthaltene Satz ist in unserer Veröffentlichung als überflüssig weggelassen worden; und aus demselben Grunde, aber auch aus Rücksicht auf die freundschaftlichen Beziehungen zwischen C. Graebe und mir ist von der ausdrücklichen Erklärung, daß dessen von H. Meerwein ohne Kritik als richtig angenommene Beobachtung unrichtig ist, abgesehen worden. Allein wenn es auch erklärlich ist, daß C. Graebe vor 37 Jahren eine Unstimmigkeit zwischen seinen obigen Angaben und seiner Feststellung, daß in den stets gelben Lösungen der Benzilmonocarbonsäure ein „Gemisch" beider Formen vorhanden sei, nicht empfunden hat, so ist es doch nach den inzwischen gewonnenen Beobachtungen und Theorien über Lösungsgleichgewichte nicht begreiflich, jedenfalls aber höchst bedauerlich, daß H. Meerwein unsere oben zitierten unzweideutigen Nachweise von der Unrichtigkeit der Angabe, daß beide Formen der Säure aus ihren Alkalilösungen unverändert zurückgewonnen werden könnten, entweder übersehen oder nicht erkannt hat, und damit ohne jede Berechtigung unsere Arbeit in ihrem wichtigsten Resultat ohne jeden Grund für ergänzungsbedürftig erklärt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts Saratow

Über die Spaltung des racem. N-Äthyl-tetrahydro-chinolin-oxyds in optisch-aktive Komponenten

Von

Jakob Dodonow

(Eingegangen am 23. Juli 1927)

In einer Reihe von Mitteilungen haben J. Meisenheimer und seine Mitarbeiter an zahlreichen Beispielen gezeigt, daß asymmetrisch substituierte Aminoxyde in spiegelbild-isomeren Formen auftreten; ein Zusammenhang zwischen Größe der Drehung und Art des Substituenten war nicht festzustellen.[1])

Mit Zustimmung von Herrn Prof. J. Meisenheimer habe ich mit ähnlicher Absicht N-alkylierte Tetrahydro-chinonlin-oxyde untersucht.

Der erste Repräsentant der Reihe — das Kairolin-oxyd — hat sich seinerzeit sehr glatt in optisch-aktive Komponenten spalten lassen.[2]) Es war demnach zu vermuten, daß die Spaltung des nächsten Homologen — des N-Äthyl-tetrahydro-chinolin-oxyds — ebensogut gelingen würde. Tatsächlich liefert das aus Äthyl-tetrahydro-chinolin durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd leicht gewinnbare Oxyd mit *d*-π-Bromcamphersulfonsäure ein Salz, das beim Umkrystallisieren das schwer lösliche *d*-π-Bromcamphersulfonat der *d*-Base fast quantitativ abscheidet. Das Produkt ist schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein. Das molekulare Drehungsvermögen wurde in verdünnter wäßriger Lösung zu $+338^0$ gefunden. Durch Eindampfen der

[1]) Chem. Zentralbl. **1926**, II, 2784.

[2]) J. Meisenheimer u. J. Dodonow, Ann. Chem. **385**, 134 (1911); vgl. J. Dodonow, Inaug.-Dissertation d. Univers. Berlin, 1910.

Mutterlauge erhält man das sehr leichtlösliche, mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisierende *d*-π-Bromcamphersulfonat der *l*-Base. Die Bestimmung des Drehungsvermögens des mehrmals aus Wasser umkrystallisierten Salzes ergab den Wert $[M]_D = +219°$.

Aus diesen Größen berechnet sich das molekulare Drehungsvermögen für die aktiven Kationen zu $+65°$ und $-54°$. Das letzte Salz war demnach nicht ganz rein und durch etwas inaktives Material verunreinigt. Versuche, die Reinigung der *l*-Komponente mittels *d*-Weinsäure zu vervollständigen, verliefen negativ, weil das aus *d,l*-Base dargestellte *d*-Tartrat keine Neigung zu krystallisieren hatte.

Von den Bromcamphersulfonaten gelangt man über die Pikrate zu den aktiven Chlorhydraten. Die beiden Chloride wurden in farblosen Krystallen von dem molekularen Drehungsvermögen $+65°$ und $-62°$ erhalten. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den für die aktiven Kationen aus den Drehungen der Bromcamphersulfonate berechneten. Daß für das *l*-Chlorid ein um 8° höheres Drehungsvermögen als oben gefunden wurde, ist damit zu erklären, daß das bei 138—139° schmelzende *l*-Chlorid weniger löslich ist, als das *d,l*-Chlorid vom Schmp. 125—126° und sich somit beim Umkrystallisieren eines Gemisches mit inaktivem Salz anreichert.

Die freien Oxyde waren infolge ihrer großen Zersetzbarkeit in freiem Zustande nicht isolierbar. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ließ sich aber in der Weise ausführen, daß die Lösung der Chloride mit der berechneten Menge Barytwasser versetzt und untersucht wurde. Das molekulare Drehungsvermögen wurde so zu $+41°$ bzw. $-40°$ gefunden. Es ist dabei merkwürdig, daß diese Lösungen sich im Polarisationsrohr als durchaus haltbar erwiesen und die Drehwerte innerhalb mehrerer Tage nicht merklich änderten.

Beschreibung der Versuche

N-Äthyl-tetrahydro-chinolin

Da das aus Tetrahydrochinolin durch Umsetzung mit Äthyljodid gewonnene N-Äthyl-tetrahydro-chinolin[1] stets

[1] Ber. **13**, 2400 (1880); **17**, 1329 (1884).

einer besonderen Reinigung bedarf[1]), empfiehlt sich die Darstellung vom Chinolin-jod-äthylat aus.[2]) Dieses wird durch tagelanges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Zinn in großem Überschuß vollständig reduziert; das abgeschiedene Zinndoppelsalz gibt bei der Zerlegung mit Natronlauge usw. reines N-Äthyl-tetrahydro-chinolin ($Sdp._{8,5}$ 115°). Die Ausbeute beträgt 50 g aus 120 g Chinolin-jod-äthylat.

Das Pikrat stellt schön ausgebildete hellgelbe Krystalle vom Schmp. 117—118,5° dar.[3]) — Das Hydrochlorid[4]) scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amins quantitativ als dickes Öl ab, das im Vakuumexsiccator zu einer Krystallmasse erstarrt. Das Salz löst sich spielend leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aceton. Es läßt sich durch Umlösen aus einem Alkohol-Acetongemisch mit darauffolgendem Ätherzusatz in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 147° erhalten.

0,1457 g verbrauchten 12,12 ccm 0,0609-normal Barytwasser, während für $C_{11}H_{15}N.HCl$ (Mol.-Gew. 197,6) 12,11 ccm erforderlich sind.

N-Äthyl-tetrahydro-chinolin-N-oxyd

25 g Amin werden 9 Tage lang (im ganzen 74 Stunden) mit 600 ccm 3 prozent. Wasserstoffperoxydlösung bei 60—70° turbiniert, das unverändert gebliebene Öl ausgeäthert, das Reaktionsgemisch filtriert und mit einer heißgesättigten wäßrigen Lösung von 27 g Pikrinsäure gefällt. Äthyl-tetrahydro-chinolin-oxyd-pikrat scheidet sich dabei zuerst ölig und schließlich als ein gelbes, bei 123,5° schmelzendes Krystallpulver ab. Die Ausbeute beträgt 41,5 g oder 66% der Theorie.

Das Pikrat ist ziemlich schwer löslich in Chloroform und Aceton, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Das aus viel Alkohol umkrystallisierte etwas bräunlich gefärbte Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 124,5°.

0,1478 g gaben 18,4 ccm N bei 25° und 754 mm.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO.C_6H_3O_7N_3$ (Mol.-Gew. 406,2):		Gefunden:
N	13,79	13,71 %

[1]) Ber. **42**, 2226 (1909); vgl. Ber. **16**, 732 (1883).
[2]) Ber. **36**, 2572 (1903).
[3]) Ber. **36**, 2572 (1903); **45**, 1410 (1912).
[4]) Ber. **17**, 1329 (1884); vgl. Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 192.

Die Umwandlung des *d,l*-Pikrats in das *d,l*-Chlorhydrat gelingt leicht durch Zerlegen mit konzentrierter Salzsäure.[1]) Das zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrende Salz wird aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute an reinem farblosen Salz beträgt 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 125 bis 126°; bei 137° tritt lebhafte Zersetzung ein. Schneeweiße Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Chloroform spielend leicht löslich sind. Charakteristisch ist für die Substanz ihre Fähigkeit, Haut, Filtrierpapier, Alkohol nach kurzer Zeit rötlich zu färben, so daß beim Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol–Äthergemisch — besonders beim Erwärmen — immer rötlich gefärbte Lösungen erhalten werden.

0,2102 g (umkryst.) verbrauchten 21,60 ccm 0,0455-normal Barytwasser, während für $C_{11}H_{15}NO.HCl$ (Mol.-Gew. 213,6) sich 21,63 ccm berechnen.

Die aus dem Chlorhydrat auf dem üblichen Wege mit Barytwasser hergestellte

freie Base

bildet frisch bereitet einen fast farblosen Sirup, der sich beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd manchmal schon nach einigen Stunden unter Aufschäumen zersetzte.

d-π-Bromcamphersulfonate

Eine Lösung von 10 g *d,l*-Chlorid wird mit Silberbromcamphersulfonat umgesetzt. Beim Eindampfen in Vakuum der vom Silberchlorid abfiltrierten Flüssigkeit fällt das gebildete Bromcamphersulfonat in schwach rosa gefärbten Krystallen aus. Das Eindampfen wird unterbrochen, wenn nur mehr etwa 70 ccm Lösung vorhanden sind. Die abgeschiedenen Krystalle wiegen 9,3 g und schmelzen bei 165—166°. Die Ausbeute beträgt etwa 80% (auf eine Komponente berechnet). Die Substanz löst sich ziemlich schwer in Wasser und läßt sich aus kochendem Alkohol umkrystallisieren, doch schmelzen die dabei erhaltenen, wohlausgebildeten Prismen um 3—4° niedriger.

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. **385**, 140 (1911).

0,1368 g gaben 0,2600 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO.C_{10}H_{15}O_4BrS$ (Mol.-Gew. 488,2):		Gefunden:
C	51,62	51,83 %
H	6,19	6,36 „

0,3238 g verbrauchten 14,68 ccm 0,0452-normal Barytwasser, während sich 14,67 ccm berechnen. — 0,2435 g, in Wasser zu 20 ccm gelöst, zeigten im 2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur im Natriumlicht eine Drehung α_D von +1,69°. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D$ zu +69,4° und $[M]_D$ zu +338°.

Da die Drehwerte durch wiederholtes Umkrystallisieren des Salzes nicht mehr geändert wurden, ist das Produkt als vollkommen reines *d*-π-Bromcamphersulfonat des *d*-Äthyl-tetrahydro-chinolin-oxyds zu betrachten.

Durch Eindampfen der wäßrigen Mutterlauge gelangt man zu dem entsprechenden Salz der *l*-Base. Das letztere scheidet sich bei ruhigem Stehen der bis auf 15 ccm eingeengten Lösung in Form von dicht nebeneinander sitzenden großen, flachen Prismen ab, die mit einer Kruste von kleinen Kryställchen bedeckt sind. Nach dem mechanischen Abtrennen der letzteren erhält man etwa 7 g einer Substanz, die lufttrocken bei 85—90° schmilzt, einige Grade höher wieder im Schmelzröhrchen erstarrt und sich von neuem bei 112° unter Dunkelfärbung verflüssigt. Die anfangs klaren Prismen werden beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure undurchsichtig, indem sie Krystallwasser verlieren. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus wenig Wasser, wobei die in geringer Menge abgeschiedenen, anders aussehenden Krystalle jedesmal zu entfernen sind, werden schließlich 2,6 g vom Schmp. 85—87° gewonnen. Wasserfrei schmilzt die Substanz bei 127°.

0,9163 g (feingerieben) verloren im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd 0,0323 g.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO.C_{10}H_{15}O_4BrS+H_2O$ (Mol.-Gew. 506,2):		Gefunden:
H_2O	3,55	3,52 %

0,2678 g (wasserfrei) verbrauchten 12,15 ccm 0,0452-normal Barytwasser, während sich 12,14 berechnen. 0,2446 g (wasserfrei) zu 20 ccm in Wasser gelöst, zeigten im 2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur

$$\alpha_D = +1{,}10°;\quad [\alpha]_D = +44{,}9°;\quad [M]_D = +219°.$$

Aus diesem Wert berechnet sich die Größe des molekularen Drehungsvermögens des aktiven Kations zu −54°; in der Substanz liegt demnach nicht vollkommen reines *d*-π-Brom-

camphersulfonat der *l*-Base vor. Auf eine weitere Reinigung wurde aus Mangel an Material verzichtet.

Die sämtlichen Mutterlaugen wurden im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus einem Aceton-Alkoholgemisch ließen sich 0,3 g des *d*-π-Bromcamphersulfonats der *d*-Base vom Schmp. 161° und aus der Mutterlauge durch Ätherzusatz etwa 2 g fast farbloser feiner Nadeln gewinnen, die bei 130° nicht scharf schmolzen. Die letzere Substanz erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser nach dem Schmelzpunkt und Krystallaussehen als *d*-π-Bromcamphersulfonat der *l*-Base.

0,2440 g (wasserfrei, die nunmehr bei 137—138° schmolz), in Wasser zu 20 ccm gelöst usw., wie oben:

$$\alpha_D = +1{,}10^\circ; \quad [\alpha]_D = +45^\circ; \quad [M]_D = +219^\circ.$$

Durch Umsetzen mit Pikrinsäure lassen sich die beiden Bromcamphersulfonate in die

aktiven Pikrate

fast quantitativ umwandeln.

Diese stellen ein gelbes Krystallpulver dar (aus den verdünnten Lösungen erhält man feine gelbe Nadeln), sind verhältnismäßig leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aceton, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Sie lassen sich aus viel wäßrigem Alkohol umkrystallisieren. Die gelbe Farbe der Krystalle schlägt dabei in eine grünliche bzw. bräunliche um. Das *d*-Pikrat schmilzt bei 97—98°, *l*-Pikrat bei 98—104°. Durch längeres Kochen mit dem Lösungsmittel wird die Ausbeute stark verringert und der Schmelzpunkt sinkt.

Die höhere Schmelztemperatur des *l*-Pikrats ist dadurch zu erklären, daß die Substanz mit etwas inaktivem Material verunreinigt ist; auch der Schmelzpunkt des *d*-Pikrats wird höher gefunden, wenn man ihm etwas *d,l*-Pikrat beimengt.

I. 0,1433 g *d*-Pikrat gaben 17,7 ccm N bei 26° und 758 mm.
II. 0,1384 g *l*-Pikrat „ 17,2 ccm N bei 26° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO.C_6H_3O_7N_3$ (Mol.-Gew.):	Gefunden: I.	II.
N	13,79	13,60	13,72 %

Die aktiven Pikrate können auf üblichem Wege[1]) in die entsprechenden

d- und *l*-Chlorhydrate

übergeführt werden; doch krystallisieren die bis zu Sirupdicke

[1]) Ann. Chem. 385, 140 (1911).

im Vakuum eingedampften Lösungen nur nach dem möglichsten Verjagen der freien Salzsäure. Das kann dadurch erleichtert werden, daß man in den Vakuumexsiccator, in dem der Sirup aufbewahrt wird, konzentrierte Kalilauge hineinstellt, und zu dem Sirup mehrmals wenige ccm absoluten Alkohol zusetzt, der jedesmal im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk wieder abgedampft wird. Die erhaltene Krystallmasse wird durch Umlösen aus wenig absolutem Alkohol mit darauffolgendem Ätherzusatz umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden aus 10 g *d*-Pikrat etwa 4 g *d*-Chlorhydrat gewonnen, das bei 139—140° unter Dunkelfärbung schmolz und wenige Grade höher sich lebhaft zersetzte. Ebenso lieferten 5,6 g *l*-Pikrat 2,2 g *l*-Chlorhydrat vom Schmp. 138—139°.

0,2280 g *d*-Chlorhydrat verbrauchten 11,07 ccm 0,0963-normal Barytwasser und 0,2032 g *l*-Chlorhydrat 9,92 ccm 0,0957-normal Barytwasser, während sich für $C_{11}H_{15}NO.HCl$ (Mol.-Gew. 213,6) 11,08 und 9,94 ccm berechnen.

0,2123 g *d*-Chlorhydrat, in Wasser zu 20 ccm gelöst, zeigten im 2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur eine Drehung von $\alpha_D = +0{,}65°$; daraus berechnet sich $[\alpha]_D$ zu $+30{,}6°$ und $[M]_D$ zu $+65°$.

0,1767 g *l*-Chlorhydrat in Wasser zu 20 ccm usw. wie oben:

$$\alpha_D = -0{,}52°; \quad [\alpha]_D = -29{,}4°; \quad [M]_D = -62{,}8°.$$

Die Bestimmung des Drehungsvermögens

der freien *d*- und *l*-Oxyde

wurde in wäßriger Lösung folgendermaßen ausgeführt:

0,2366 g *d*-Chlorhydrat wurden in einem Meßkolben von 25 ccm in wenig Wasser gelöst, mit der genau berechneten Menge Barytwasser versetzt und bis zur Marke aufgefüllt.

Im 2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur im Natriumlicht ergab sich:

$$\alpha_D = 0{,}37°; \quad [\alpha]_D = +23{,}5°; \quad [M]_D = +41°.$$

Die aus 0,2181 g *l*-Chlorhydrat mit Barytwasser in Freiheit gesetzte Base, in Wasser zu 20 ccm gelöst, zeigte unter den gleichen Bedingungen eine Drehung

$$\alpha_D = -0{,}41°; \quad [\alpha]_D = -22{,}6°; \quad [M]_D = -40°.$$

Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig

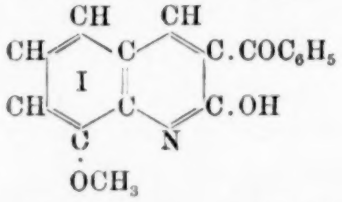
Über Synthesen von Chinolin- und Chinazolinderivaten und Versuche, die den Aufbau von stickstoffhaltigen Achtringen bezweckten

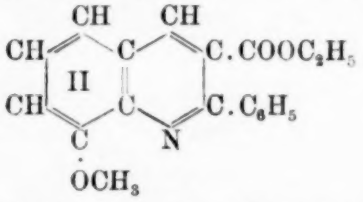
Von

J. Tröger und **J. Bohnekamp**

(Eingegangen am 22. Juli 1927)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, mit dem bisher von J. Tröger und seinen Mitarbeitern[1]) auf seine Kondensationsfähigkeit geprüften 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd weitere Umsetzungen zu versuchen. Bei den zu Chinolinderivaten führenden Kondensationsversuchen wurde das Verhalten des genannten Aldehyds gegen Benzoylessigester, ω-Cyanacetophenon und Malonitril geprüft. Der Benzoylessigester kann mit dem Aminoaldehyde in verschiedener Weise reagieren. Werden beide Komponenten ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator im Rohr unter Druck erhitzt, so reagieren vom Benzoylessigester die CH_2- und die $COOC_2H_5$-Gruppe und es entsteht ein Carbostyrilderivat (Formel I). In alkoholischer



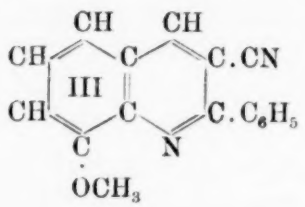


Lösung dagegen in Anwesenheit einiger Tropfen Natronlauge entsteht in der Wärme der α-Phenyl-o-methoxychinolin-β-carbonsäureester (Formel II). In diesem Falle haben also die CH_2- und die CO-Gruppe des Benzoylessigesters reagiert. Verbindung I gibt als Keton ein Phenylhydrazon, Verbindung II wird durch konzentrierte Salzsäure unter Druck zur entsprechenden Carbonsäure verseift. Als bei einer dritten Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 207 (1925); **113**, 293 (1926).

suchsreihe der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Benzoylessigester in alkoholischer Lösung scheinbar mit etwas zu viel Alkali erhitzt worden war, konnte aus dem Reaktionsprodukte ein Platinsalz gewonnen werden, dessen Analyse auf eine Aminomethoxybenzoesäure hinweist. Hiernach hätte der Ester gar nicht mit dem Aminoaldehyde reagiert und es handelt sich um ein Umwandlungsprodukt des Aldehyds. Als schließlich in einer vierten Versuchsreihe Aminoaldehyd und Benzoylessigester in Alkohol ohne Alkali im Kölbchen mit Steigrohr längere Zeit erhitzt worden war, ergab sich als Reaktionsprodukt ein aus 2 Mol. Aminoaldehyd entstandenes hochschmelzendes Kondensationsprodukt. Auch in diesem Falle war der Benzoylessigester gar nicht in Reaktion getreten.

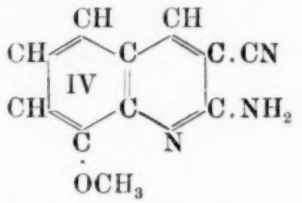
Läßt man auf den 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd ω-Cyanacetophenon in alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Alkali oder Pyridin einwirken, so entsteht α-Phenyl-β-cyano-methoxychinolin (Formel III), dessen basischer Charakter



durch Salzbildung bewiesen wird. Versuche, den Reaktionsverlauf durch Abänderung der Versuchsbedingungen in anderem Sinne zu beeinflussen, führten zu keinem Ergebnis. Es reagierten immer nur CH_2 und CO vom Cyanacetophenon, nie wollte es gelingen CH_2 und CN in Reaktion zu bringen, wie es doch in der Versuchsreihe mit Malonitril gelungen ist. In der Verbindung III kann die CN-Gruppe durch Kochen mit Alkali leicht verseift werden. Man gelangt dann zu derselben Säure, die beim Verseifen des Esters (II) gebildet wird.

Malonitril und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd reagieren in alkoholischer Lösung in Gegenwart eines Katalysators und geben das α-Amino-o-methoxy-β-cyanchinolin (Formel IV). Was bei dem ω-Cyanacetophenon nicht möglich war, d. h. CH_2- und CN-Gruppen in Reaktion zu bringen, gelingt beim Malonitril ganz glatt. Die CH_2-Gruppe des Nitrils reagiert unter Wasserabspaltung mit der CHO-Gruppe des Amino-

aldehyds und die NH_2-Gruppe des letzteren gibt Veranlassung zur Bildung der α-ständigen Amidogruppe unter gleichzeitigem Ringschluß. Man wird für diese Verbindung (IV) eine tauto-



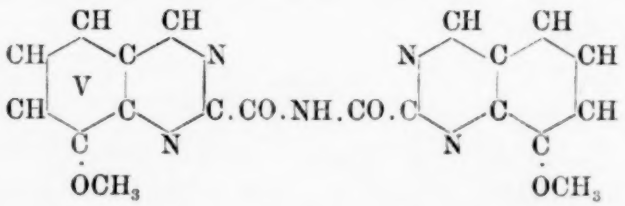
mere Formel annehmen müssen, wonach in α nur ein (NH) stände und das N in der 1-Stellung durch NH zu ersetzen wäre.

Im zweiten Teile der vorliegenden Arbeit sind die Umsetzungsmöglichkeiten, die, ausgehend vom 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, zu Chinazolinen führen oder führen sollten, behandelt. Zuerst wurde die Einwirkung von Äthoxalylchlorid auf den Aminoaldehyd und die Umsetzung des entstandenen Oxaminsäurederivats mit alkoholischem Ammoniak studiert. Zweitens wurde das Verhalten des Aminoaldehyds gegen Harnstoff geprüft, drittens die Umsetzung des aus Aminoaldehyd und Chlorkohlensäureester gewonnenen Säurederivats mit alkoholischem Ammoniak und viertens wurde die Umsetzungsmöglichkeit des Carbaminsäureesters gegen den Aminoaldehyd untersucht. Bei den Versuchen 2 bis 4 hätte man dasselbe Reaktionsprodukt erwarten können. Bei Versuch 3 und 4 versagte die beabsichtigte Umsetzung und bei Versuch 2 allein gelang es unter erschwerenden Umständen ein Chinazolinderivat zu fassen.

Anknüpfend an die erstgenannte Versuchsreihe sei auf eine ältere Arbeit von A. Bischler und M. Lang[1]) zurückgegriffen. Diese Autoren ließen nämlich Äthoxalylchlorid auf o-Aminobenzaldehyd reagieren, verseiften den entstandenen Ester $C_6H_4(CHO)NH.CO.COOC_2H_5$ zur zugehörigen Säure, setzten letztere mit alkoholischem Ammoniak um, konnten aber nicht die gewünschte Chinazolincarbonsäure isolieren, sondern haben schließlich durch Destillation mit Kalk aus ihrem Reaktionsprodukte ein Öl gewonnen, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinazolin vorgelegen. In der Er-

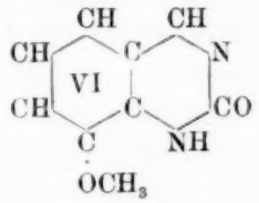
[1]) Ber. 28, 279 (1895).

wartung, daß eine ähnliche Reaktion bei dem 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd vielleicht günstiger verlaufen möchte, ist dieser Aldehyd mit Äthoxalylchlorid umgesetzt und der entstandene Oxaminsäureester direkt mit alkoholischem Ammoniak erhitzt worden. Der gleiche Versuch ist dann auch mit dem aus dem o-Aminobenzaldehyd und Äthoxalylchlorid erhaltenen Ester durchgeführt worden, da die Versuche der früher schon genannten Autoren über ein orientierendes Stadium nicht hinausgelangt sind. Als bester Weg zur Bereitung des Äthoxalylchlorids hat sich die Einwirkung von PCl_5 auf Oxalsäurediäthylester und Zerlegung des gebildeten Dichlorglykolsäurediäthylesters durch Erhitzen bewährt. Da das so gewonnene Chlorid nicht lange haltbar ist, so empfiehlt es sich, dasselbe vor dem Gebrauch jedesmal frisch zu bereiten. Die Umsetzung zwischen dem 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und dem Äthoxalylchlorid erfolgte in Benzollösung und führte zu einer tiefroten festen Abscheidung, in der in der Hauptsache das Chlorhydrat des Aminoaldehyds vorliegt, mehr oder weniger gemischt mit dem Reaktionsprodukte, dessen Hauptmenge im Benzol gelöst bleibt. Da die Hälfte des angewandten Aminoaldehyds der Reaktion verloren geht, so ist die Menge des Oxaminsäureesters keine allzugroße, zumal wenn man bei dem sehr schwierig zu beschaffenden Aminoaldehyd an relativ geringe Mengen gebunden ist. Durch alkoholische Kalilauge wird der Oxaminsäureester verseift, während er beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck in ein Imid (Formel V) über-



geht. Zu einem analog zusammengesetzten Imid gelangt man auch, wenn man den aus o-Aminobenzaldehyd bereiteten Oxaminsäureester mit alkoholischem Ammoniak zur Umsetzung bringt. Daß es sich in den genannten Verbindungen um Imide handelt, wird durch quantitative Ammoniakbestimmungen bewiesen, sowie durch die Analyse einer Silbernitratverbindung. Es handelt sich im letzteren Falle nicht etwa um eine Ver-

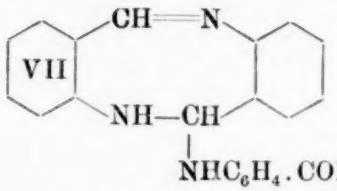
bindung, bei der das H im NH durch Ag ersetzt ist, sondern um ein Additionsprodukt. Solche Verbindungen sind bei Glyoxalinderivaten bereits bekannt; doch sei erwähnt, daß es bei Glyoxalinen auch Silberverbindungen gibt, bei denen das H der Imidgruppe durch Ag ersetzt ist. Daß es sich tatsächlich um ein $AgNO_3$-Additionsprodukt handelt, wird durch die Analyse und eine volumetrisch ausgeführte Bestimmung des NO_3-Ions gezeigt, sowie durch eine N-Bestimmung des $AgNO_3$-Additionsproduktes. Auch ein Pikrat und ein Perchlorat läßt sich aus den erwähnten Imiden bereiten, das letztere diente zur Kontrolle des Molekulargewichtes. Durch Erhitzen mit Wasser oder Säure gelang die Verseifung der Imide zur entsprechenden Säure nicht, während Erhitzen mit Natronlauge zu dem entsprechenden Chinazolin, nicht aber zu dessen Carbonsäure führt. Die Umsetzung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Harnstoff vollzieht sich schwierig und ungleichmäßig. In dem einen Falle lieferte sie ein weißes amorphes Produkt, in dem, wie man aus der vollständigen Analyse des krystallinischen Platinsalzes schließen darf, ein Chinazolon (Formel VI)



vorliegt. In einem anderen Falle konnte aus der Harnstoffschmelze ein in langen dünnen Nadeln krystallisierendes Produkt isoliert werden, in dem möglicherweise ein Kondensationsprodukt von Biuret mit dem Aminoaldehyd anzunehmen ist.

Die Reaktion zwischen dem 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Chlorkohlensäureester in Benzollösung ist eine sehr träge und führt in der Wärme zu reichlichen Mengen von Nebenprodukt (Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds). Als das neben diesem in heißem Alkohol unlöslichen Kondensationsprodukte erhaltene Reaktionsprodukt, in dem die Carboxäthylverbindung anzunehmen war, mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt wurde, ist es nicht möglich gewesen, die Verbindung (VI) zu isolieren. Ebenso resultatlos verliefen Versuche, bei denen der Aminoaldehyd mit Carbaminsäureester

behandelt wurde und die gleichfalls zur Verbindung (VI) hätten führen müssen. Zum Schluß der vorliegenden Arbeit sind noch einige Versuchsreihen angeführt, die bei günstigem Reaktionsverlauf zu Verbindungen hätten führen müssen, die als stickstoffhaltige Achtringe sich auffassen lassen. Die Anregung hierzu bot der Umstand, daß o-Aminobenzaldehyd sich zu einem Kondensationsprodukt beim Aufbewahren umwandeln kann, in dem nach Bamberger[1]) eine Verbindung von der Formel VII vorliegt. Während genannter Autor in dem An-

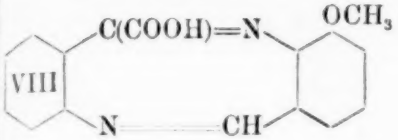


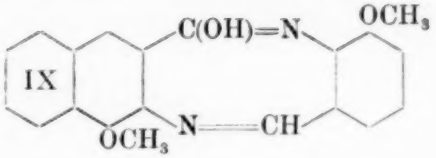
hydro-tris-o-aminobenzaldehyd diese ringförmige Konstitutionsformel bevorzugt, nehmen Friedländer und Henriques[2]) in dem Anhydro-dis-o-aminobenzaldehyd, als welchen sie das Kondensationsprodukt des o-Aminobenzaldehyds auffassen, eine offene Strukturformel an. Freundler[3]) wählt hingegen für diese Anhydro-dis-Verbindung eine der Bamberger schen Formel analoge Konstitution.

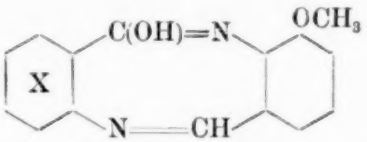
Bei den Versuchen, den 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Benzoylessigester bzw. mit Carbaminsäuremethylester umzusetzen, sind wir zu einem Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds gekommen, das beim Benzoylessigester nur in einem besonderen Falle, beim Carbaminsäureester aber immer als alleiniges Reaktionsprodukt auftrat und über das ausführliche Untersuchungen in der Arbeit des einen von uns mit V. Sabewa vorliegen. Für solche aus dem 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd gewonnenen Kondensationsprodukte ließe sich dann eine der Bamberger schen oder Freundler schen Formel analoge Konstitution annehmen, d. h. man hätte es mit einem stickstoffhaltigen Achtring zu tun. Im Anschluß hieran schien es von Interesse, zu erforschen, inwieweit die Bildung derartiger Verbindungen überhaupt möglich ist. Zu diesem Zwecke haben

[1]) Ber. **60**, 314 (1927).
[2]) Ber. **31**, 656 (1898).
[3]) Compt. rend. **136**, 370 (1903).

wir versucht, den 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Isatinsäure, Anthranilsäure und der α-Amino-o-methoxychinolin-β-carbonsäure in Reaktion zu bringen. Mit Isatin in alkalischer Lösung hätte der genannte Aminoaldehyd die Verbindung (VIII),







mit α-Amino-o-methoxychinolin-β-carbonsäure die Verbindung (IX) und mit Anthranilsäure die Verbindung (X) geben können, doch konnte keine dieser Umsetzungen verwirklicht werden.

Experimenteller Teil

Die Beobachtungen hinsichtlich der Darstellung des 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyds sind im wesentlichen dieselben, wie sie schon in der Arbeit des einen von uns mit V. Sabewa beschrieben sind. Es sei deshalb betreffs näherer Einzelheiten auf diese Arbeit verwiesen. Die Reduktion des Nitroaldehyds zum 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd geschah nach J. Tröger und E. Dunker.[1])

α-Phenyl-o-methoxychinolin-β-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{17}O_3N$ (Formel II). Als 1,9 g 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit 2,4 g Benzoylessigester und einigen Tropfen Natronlauge längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurden, war in der Lösung auch nach dem Erkalten keinerlei Abscheidung zu bemerken: Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der beim Waschen mit Alkohol rein weiße, breite Stäbchen hinterließ, die bei 129° schmolzen.

I. 0,0972 g gaben 0,2640 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.
II. 0,1079 g „ 4,3 ccm N bei 18° und 766 mm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	74,27	74,07	— %
H	5,53	5,71	— „
N	4,56	—	4,71 „

Durch Erhitzen mit KOH konnte der Ester nicht verseift werden, indessen gelang die Verseifung mit Säure unter Druck.

α-Phenyl-o-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{17}H_{13}O_3N$. Als der vorgenannte Ester mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 2 Stunden auf 150° erhitzt wurde, bildete der Rohrinhalt eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit und diente zur Bereitung des nachstehenden Salzes.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}O_3N)_2:H_2PtCl_6$, schied sich aus der erwähnten salzsauren Lösung nach Zusatz von Platinchlorid beim längeren Stehen in orangegelben, säulenartigen Krystallen ab.

0,1334 g gaben 0,0268 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,16	20,09 %

Ein Versuch, bei der Kondensation des Aminoaldehyds mit Benzoylessigester Pyridin an Stelle von Alkali als Katalysator zu benutzen, hatte keinen Erfolg. Zu einem besonderen Ergebnisse führte ein Versuch, bei dem die Alkalimenge offenbar zu hoch ausgefallen war. Schon während des Erhitzens der Komponenten erfolgte in der alkoholischen Lösung die Abscheidung eines weißen Produktes und das Auftreten von Alkalicarbonat ließ weitgehende Zersetzungserscheinungen vermuten. Nach dem Eindampfen entstand ein sirupöser Rückstand, der neben geringen Mengen des bei 129° schmelzenden α-Phenyl-o-methoxychinolin-β-carbonsäureesters in der Hauptsache ein rötlichbraunes Öl gab, in dem anfangs das α-Phenyl-o-methoxychinolin vermutet wurde, dessen Untersuchung aber eher auf ein Umwandlungsprodukt des Aminoaldehyds schließen läßt. Die salzsaure Lösung setzte nach Zugabe von Platinchlorid beim längeren Stehen rotbraune Krystalle ab, die aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert wurden und breite, gut ausgebildete Stäbchen eines Platinsalzes, $C_{16}H_{18}O_6N_2.H_2PtCl_6$, lieferten, in dem es sich um

das Pt-Salz einer Amidomethoxybenzoesäure $C_8H_9O_3N$ handeln könnte.

I. 0,0592 g gaben 0,0156 g Pt.
II. 0,0479 g „ 0,0125 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Pt	26,24	26,35	26,10 %

Wenn es sich tatsächlich um diese Amidosäure handeln sollte, so hätte das Alkali in der alkoholischen Lösung einfach im Sinne der Cannizzaroschen Reaktion gewirkt, was leider wegen unzureichender Menge der zufällig erhaltenen Substanz nicht definitiv entschieden werden konnte.

Als ein weiteres Beispiel dafür, daß der Benzoylessigester sich der Reaktion entzieht, ist die Bildung des Anhydro-dis-2-amino-3-methoxybenzaldehyds, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, anzusehen, über den Ausführlicheres in der Arbeit von J. Tröger und V. Sabewa nachgesehen werden kann. Dieses Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds wurde beobachtet, als 2 g des Aldehyds mit 2,4 g Benzoylessigester in alkoholischer Lösung ohne Katalysator im Kölbchen mit Steigrohr gelinde erwärmt wurden. Bereits nach kurzer Zeit schied sich das gelblichweiße Produkt ab, das aus sehr kleinen, keilförmig zugespitzten Krystallen bestand, die den Schmp. 265° zeigten. Da diese Verbindung schon von anderer Seite eingehender untersucht wurde, so haben wir uns auf eine Stickstoffbestimmung beschränkt.

0,0879 g gaben 7,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,85	9,60 %

Das Filtrat enthielt den nicht veränderten Benzoylessigester. Außer dem Schmelzpunkt, seiner Unlöslichkeit in heißem Alkohol und der Löslichkeit in Pyridin ist die Aufspaltung charakteristisch für das Kondensationsprodukt, die beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure unter Auftreten einer roten Lösung erfolgt. Die rote Lösung enthält den 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd als Chlorhydrat und liefert beim Alkalisieren den freien Aldehyd, während die salzsaure Lösung auf Zusatz von Platinchlorid nach kurzem Stehen gut ausgebildete Prismen von rotgelber Farbe liefert, in denen

das Platinsalz des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds, $(C_8H_9O_2N)_2.H_2PtCl_6$, vorliegt.

I. 0,0644 g gaben 0,0632 g CO_2, 0,0184 g H_2O und 0,0176 g Pt.
II. 0,0314 g „ 0,0086 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	26,97	26,76	— %
H	2,80	3,19	— „
Pt	27,42	27,33	27,39 „

Als schließlich der Aminoaldehyd mit Benzoylessigester ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator reagierten, entstand nachstehendes Ketonderivat

β-Benzoyl-o-methoxycarbostyril, $C_{17}H_{13}O_3N$ (Formel I). Als 1,9 g 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit 2,4 g Benzoylessigester im Rohr 3 Stunden auf 160° erhitzt wurden, bestand der Rohrinhalt nach dem Erkalten aus einer gelben krystallinischen Masse. In Wasser und Alkohol ist diese unlöslich, leicht löslich dagegen in heißem Eisessig. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Krystallmagma ab und dieses liefert beim längeren Stehen große breite, rhombische, gelbe Krystalle vom Schmp. 206°.

I. 0,1251 g gaben 5,4 ccm N bei 21° und 760 mm.
II. 0,0663 g „ 0,1774 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	73,12	—	72,98 %
H	4,66	—	4,92 „
N	5,01	5,01	— „

Phenylhydrazon, $C_{23}H_{19}O_2N_3$, entsteht, wenn man das in Eisessig gelöste Carbostyril mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, das man in verdünnter Essigsäure gelöst hat, kurze Zeit erhitzt. Das in Wasser unlösliche Produkt krystallisiert man aus Alkohol um; weiße, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 159°.

0,0499 g gaben 5,0 ccm N bei 24° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,38	11,46 %

Mit ω-Cyanacetophenon gibt der Aminoaldehyd das

α-Phenyl-β-cyan-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{12}ON_2$ (Formel III). Werden äquivalente Mengen von ω-Cyanaceto-

phenon und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Alkali zusammengegeben, so scheint die Reaktion schon nach einigen Minuten in der Kälte einzutreten. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, erhitzt man zweckmäßig einige Stunden auf dem Wasserbade. Man erhält so eine wollige, verfilzte, aus feinen, fast weißen seidenglänzenden Nadeln bestehende Masse vom Schmp. 192°. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Statt Alkali kann man auch Pyridin als Katalysator benutzen.

I. 0,0512 g gaben 0,1468 g CO_2 und 0,0225 g H_2O.
II. 0,0485 g „ 4,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	78,46	78,20	— %
H	4,61	4,92	— „
N	10,77	—	11,10 „

Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}ON_2.HCl$. Beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure geht die Base in Lösung und scheidet nach kurzem Stehen dünne Nadeln des Chlorhydrats ab.

0,0788 g gaben 0,0380 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,96	11,93 %

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{12}ON_2)_2.H_2PtCl_6$, auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base nach kurzem Stehen in gut ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen erhalten.

0,0378 g gaben 0,0078 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,99	20,63 %

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen, z. B. durch Erhitzen des Aminoaldehyds mit Cyanacetophenon ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator im Rohr unter Druck, war es nicht möglich, die CH_2- und die CN-Gruppe des Cyanacetophenons zur Reaktion zu bringen, der Reaktionsverlauf war immer der gleiche, es entstand immer nur α-Phenyl-β-cyan-o-methoxychinolin.

Die Verseifung der Cyangruppe im letzteren führte zu α-Phenyl-o-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{17}H_{13}O_3N = C_9H_4N(OCH_3)(C_6H_5)COOH$. Die Cyanverbindung

wird etwa 3—4 Stunden mit Natronlauge erhitzt, bis Lösung eingetreten, dann wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert die saure Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Filtrieren stehen gelassen. Aus dieser scheiden sich dann feine dünne Nadeln vom Schmp. 210° ab. Es handelt sich um dieselbe Säure, deren in schönen Prismen krystallisierendes Platinsalz schon früher beschrieben ist. Daß es sich um das Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}O_3N)_2 . H_2PtCl_6$, handelt, bestätigt nachstehende Analyse.

0,0684 g gaben 0,0137 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,16	20,03 %

Aus dem Aminoaldehyd und Malonitril entstand

α-Amino-o-methoxy-*β*-cyanchinolin, $C_{11}H_9ON_3$ (Formel IV). Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man molekulare Mengen von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Malonitril, in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge oder Pyridin etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade. Die dunkelrotbraune Lösung scheidet schon während des Erhitzens Krystalle ab, deren Menge beim Erkalten sich vermehrt. In Salzsäure löst sich die Verbindung mit rotbrauner Farbe und wird durch Natronlauge wieder gefällt. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie schwer oder unlöslich. Heißer Eisessig löst sie leicht; mit viel Alkohol längere Zeit erhitzt, geht sie gleichfalls in Lösung und scheidet sich dann in eigenartig gekrümmten, dunkelrotbraunen Krystallgebilden ab, die bei 225° schmelzen. Beim Zerreiben wird die Verbindung dunkelgelb, beim Erhitzen auf 150° goldgelb.

I. 0,0791 g gaben 0,1925 g CO_2 und 0,0327 g H_2O.
II. 0,1001 g „ 18,8 ccm N bei 22° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	66,33	66,37	— %
H	4,52	4,63	— „
N	21,11	—	21,31 „

Relativ leicht vollzieht sich in dieser Verbindung die Verseifung der Cyangruppe

α-Amino-o-methoxychinolin-*β*-carbonsäure, $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_9H_4N(OCH_3)(NH_2)COOH$, erhält man, wenn man

die Cyanverbindung mit Natronlauge erhitzt, bis Lösung eingetreten ist und dann Salzsäure zur klaren Lösung fügt. Da die Säure in Wasser unlöslich, so scheidet sie sich sofort beim Ansäuern aus, und zwar in Form von Nadeln. Aus Eisessig krystallisiert sie in schönen langen Nadeln, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen.

0,0685 g gaben 0,1516 g CO_2 und 0,0262 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,55	60,36 %
H	4,59	4,28 „

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{10}O_3N_2)_2.H_2PtCl_6$. Löst man die Säure durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf, so gibt diese Lösung auf Zusatz von Platinchlorid eine aus langen dünnen, gelben Nadeln bestehende Fällung.

0,0684 g gaben 0,0157 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,07	22,95 %

Um den 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Äthoxalylchlorid umsetzen zu können, war zunächst die Beschaffung dieses ziemlich unbeständigen Säurechlorids nötig. Es sind zu diesem Zwecke zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden. Nach dem ersten Verfahren[1]) wurde entwässerte Oxalsäure mit absolutem Alkohol esterifiziert, der bei 12 mm Druck destillierte Oxalsäuremonoäthylester mit Thionylchlorid längere Zeit erhitzt und das erhaltene Säurechlorid mehrfach fraktioniert destilliert. Mit besserem Erfolge wurde das zweite Verfahren[2]) benutzt. Nach diesem wird Oxalsäurediäthylester mit Phosphorpentachlorid 10—12 Stunden auf 130—135° erhitzt und der entstandene Dichlorglykolsäurediäthylester bei 10—12 mm destilliert. Dieser Ester ($Sdp._{10}$ 83—85°) wird dann durch einstündiges Erhitzen im Ölbade gespalten und das gebildete Äthoxalylchlorid fraktioniert destilliert. Es siedete bei 760 mm bei 133—135°, bei 10—12 mm bei 30—32°, stellt eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende, höchst unbeständige Flüssigkeit dar, wird im evakuierten Raume aufbewahrt und ist immer möglichst gleich nach seiner Bereitung zu verarbeiten.

[1]) Ber. **37**, 3678 (1904).
[2]) Ann. Chem. **254**, 20, 27 (1889).

Äthoxalyl-2-amino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_3(OCH_3)(NH.CO.COOC_2H_5)CHO$. Zur Darstellung läßt man zu einer Benzollösung von 2 Mol. frisch bereitetem 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd 1 Mol. frisch destilliertes Äthoxalylchlorid fließen. Der sogleich auftretenden blutroten Färbung der Lösung folgte die Abscheidung eines zunächst klebrigen, aber allmählich fest werdenden roten Produktes. Trennt man von diesem die Benzollösung und engt letztere stark ein, so scheiden sich beim Stehen dünne lange, seidenglänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 138° ab. Der in Benzol unlösliche Rückstand, der vorher vom Benzol getrennt war, wird nunmehr getrocknet und mit heißem Wasser ausgezogen. Der Rückstand, der hierbei hinterbleibt, ist ein Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds. Die wäßrige Lösung scheidet beim Erkalten weitere Mengen des bei 138° schmelzenden Reaktionsproduktes ab. Daß in diesem der gewünschte Oxaminsäureester vorliegt, wird durch die Analyse bestätigt.

I. 0,0866 g gaben 0,1813 g CO_2 und 0,0403 g H_2O.
II. 0,1650 g „ 8,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,37	57,10	— %
H	5,18	5,21	— „
N	5,58	—	5,75 „

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und in heißem Wasser. Daß der erwähnte, in heißem Wasser unlösliche Rückstand ein Kondensationsprodukt des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds darstellt, wird durch dessen Aufspaltung mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme und die Analyse des Platinsalzes bewiesen, das in kurzen, säulenartigen Prismen erhalten wurde.

0,0999 g gaben 0,0979 g CO_2, 0,0278 g H_2O und 0,0272 g Pt.

Berechnet auf $(C_8H_9O_2N)_2.H_2PtCl_6$:		Gefunden:
C	26,97	26,73 %
H	2,80	3,11 „
N	27,42	27,23 „

Es handelt sich in dem analysierten Produkte um ein Platinsalz des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds.

2-Oxaminsäure-3-methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_9O_5N$ = $C_6H_3(OCH_3)(CHO)NH.CO.COOH$, aus dem entsprechenden Ester wird diese Säure gewonnen, wenn man ihn in wenig Alkohol löst und mit der berechneten Menge von alkoholischem Kalium gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits in der Kälte schied sich das Kaliumsalz der Säure ab, dessen Menge beim Erwärmen sich vermehrte. Das abfiltrierte, in wenig Wasser gelöste Salz gab beim Neutralisieren mit Salzsäure die freie Säure in Form würfelförmiger Krystalle. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 161°.

0,0954 g gaben 5,2 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,28	6,37 %

Kaliumsalz, $C_{10}H_8O_5NK$, bildet sich, wie schon gesagt, beim Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge. Rein weiße, eine wollige Masse bildende kleine Nadeln. In kaltem Wasser ist es mit neutraler Reaktion löslich, es ist frei von Krystallwasser.

0,0566 g gaben 0,0190 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	14,97	15,06 %

Silbersalz, $C_{10}H_8O_5NAg$. Gibt man zur wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes Silbernitrat, so beobachtet man erst eine Trübung und nach kurzem Stehen erfolgt die Abscheidung von weißen dünnen, häufig verzweigten Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

0,0984 g gaben 0,0320 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	32,70	32,52 %

Bariumsalz, $(C_{10}H_8O_5N)_2Ba + 3H_2O$, wurde beim gelinden Erwärmen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat und Filtrieren der heißen Lösung erhalten. Letztere scheidet beim Erkalten lange weiße, atlasglänzende Nadeln ab, die zu besenartigen Gebilden vereinigt sind.

I. 0,1520 g gaben bei 105° einen Verlust von 0,0134 g.
II. 0,1386 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0553 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$3H_2O$	8,50	8,82	— %
H_2O-frei, Ba	23,63	—	23,48 „

o-Methoxychinazolin-α-carbonsäureimid, $C_{20}H_{15}O_4N_5$ (Formel V). Wird der schon erwähnte Oxaminsäureester mit alkoholischem Ammoniak im Rohr etwa 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich ein gelblichweißes Produkt aus, das, aus Wasser krystallisiert, in langen weißen Nadeln vom Schmp. 230° erhalten wird. Das alkoholische Filtrat, das neben dem festen Produkte den Rohrinhalt ausmachte, gibt nach dem Abdunsten des Alkohols eine weitere Menge des Imids.

I. 0,0619 g gaben 0,1395 g CO_2 und 0,0218 g H_2O.
II. 0,0554 g „ 0,1252 g CO_2 „ 0,0240 g H_2O.
III. 0,0411 g „ 6,5 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	61,70	61,47	61,64	— %
H	3,85	3,94	4,85	— „
N	18,00	—	—	18,39 „

Daß es sich um ein Ammoniakderivat handelt, zeigte das Verhalten der Verbindung gegen Natronlauge, wobei NH_3 erkannt wurde. Daß es sich um ein Imid und nicht um ein Amid oder ein Ammoniumsalz handelt, wird außer durch die Analysen durch nachfolgende NH_3-Bestimmungen bewiesen, die durch vorsichtiges Erhitzen mit verdünnter Natronlauge ausgeführt wurden.

I. 0,0902 g gaben mit NaOH erhitzt NH_3, das zur Neutralisation 2,5 ccm n/10-HCl brauchte.
II. 0,1208 g verbrauchten zur Neutralisation des NH_3 3,61 ccm n/10-HCl.
III. 0,1434 g verbrauchten zur Neutralisation des NH_3 4,00 ccm n/10-HCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
N	3,60	3,88	4,18	3,90 %

Silbernitratverbindung, $C_{20}H_{15}O_4N_5.AgNO_3$. Gibt man zu der wäßrigen Lösung des Imids Silbernitratlösung, so entsteht keine Fällung, sondern erst nach längerem Stehen erfolgte Trübung und schließlich fand die Abscheidung eines Niederschlages statt, der aus dünnen, leicht gekrümmten, zu Büscheln vereinigten Nadeln bestand. Man benutzt am besten die berechnete Menge von Silbernitrat, da bei einem Über-

chuß des letzteren häufig das abgeschiedene Produkt nicht rystallinisch, sondern gelatinös ist. Das Imid vermag nur Mol. $AgNO_3$ zu addieren. Daß diese Silberverbindung ein dditionsprodukt ist, lehrt dessen vollständige Analyse und ine quantitative volumetrische Salpetersäurebestimmung, die it Eisenchlorür nach Schulze-Tiemann ausgeführt wurde.

I. 0,0406 g gaben 0,0078 g Ag.
II. 0,0480 g „ 0,0092 g Ag.
III. 0,0834 g „ 0,1304 g CO_2, 0,0223 g H_2O und 0,0160 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	42,94	—	—	42,64 %
H	2,68	—	—	2,99 „
Ag	19,30	19,21	19,17	19,18 „

Daß es sich in der Silberverbindung nicht um ein Imid andelt, in dem H durch Ag ersetzt ist, lehrt auch die Stickstoffbestimmung, die für eine —NAg-Verbindung 14,12 % N erlangt, während eine Verbindung —NH.$AgNO_3$ für N den Wert 15,03 % fordert.

0,0678 g gaben 9,0 ccm N bei 20° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,03	15,40 %

In wäßriger Lösung des Imidsilbernitratadditionsproduktes konnte mit Brucin eine Rotfärbung und mit Diphenylaminlösung eine Blaufärbung erhalten werden, während der Nachweis der Salpetersäure mit Ferrosulfat und Schwefelsäure versagte. Ein Gegenversuch lehrte, daß im Silbernitrat letztgenannte Reaktion ausblieb, wenn eine genügende Menge des Imids zugefügt war. Mit $FeCl_2$ hingegen konnte die Salpetersäure quantitativ als NO bestimmt werden. Das gefundene NO ist dann in N_2O_5 umgerechnet.

0,0597 g gaben bei 12° und 752 mm 2,4 ccm NO.

	Berechnet:	Gefunden:
N_2O_5	9,66	9,05 %

Als weitere Bestätigungen für das Molekulargewicht der Imidverbindung mögen die Analysen des Pikrats und des Perchlorats dienen.

Pikrat, $C_{20}H_{15}O_4N_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird die alkoholische Lösung des Imids mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung

versetzt, so scheiden sich nach kurzem Stehen lange gelbe Nadeln ab.

0,0376 g gaben 5,9 ccm N bei 18° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,12	18,29 %

Perchlorat, $C_{20}H_{15}O_4N_5 . HClO_4$. Wird eine wäßrige Lösung des Imids mit einem geringen Überschuß von Überchlorsäure gelinde erwärmt, so scheiden sich dann nach kurzem Stehen aus der erkaltenden Lösung lange dünne, gelblichweiße Nadeln ab. In diesem Perchlorat wurde nach der Methode von F. Arndt und P. Nachtwey[1]) als Kaliumperchlorat die addierte Säure bestimmt.

0,1260 g gaben 0,0358 g $KClO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
$KClO_4$	20,53	20,60 %

Auch mit anderen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Bernsteinsäure, lieferte das Imid gut krystallisierende Salze, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Versuche, von dem Imid dieser Chinazolincarbonsäure zu dieser selbst zu gelangen, verliefen nicht befriedigend. Beim längeren Erhitzen mit Wasser unter Druck trat keine Spaltung ein, auch ein Zusatz von etwas Säure änderte daran nichts. Erhitzt man hingegen mit Natronlauge die wäßrige Lösung des Imids bis kein Ammoniak mehr entweicht, so braust die Lösung beim Ansäuern auf, ein Zeichen, daß durch Abspaltung der Carboxylgruppe Alkalicarbonat entstanden ist. Die salzsaure Lösung gab nach Zusatz von Platinchlorid nach längerem Stehen sternförmig angeordnete Nadeln des Platindoppelsalzes vom o-Methoxychinaldin, $(C_9H_8ON_2)_2 . H_2PtCl_6$.

0,1094 g gaben 0,0296 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,74	27,05 %

Die Umsetzung zwischen Harnstoff und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd führt abhängig von der Temperatur zu zwei völlig verschiedenen Produkten.

---

[1]) Ber. 59, 446 (1926).

o-Methoxy-α-chinazolon, $C_9H_8O_2N_2$ (Formel VI). Wird der genannte Aminoaldehyd mit überschüssigem Harnstoff im Rohr 3—4 Stunden im Paraffinbade auf 120—125° erhitzt, so schmilzt die anfangs rotbräunliche Masse mit steigender Temperatur zu einer fast durchsichtigen Flüssigkeit von gleicher Farbe zusammen, schließlich tritt Wasser und Ammoniak auf und der Rohrinhalt verwandelt sich in ein festes, bröckliges Produkt von grauweißer Farbe. Kocht man nach dem Erkalten den Rohrinhalt erst mit Wasser und dann mit Alkohol aus, so hinterbleibt ein weißer, nicht krystallinischer Rückstand, der bei 205° schmilzt und genanntes Chinazolon darstellt. Dasselbe ist leicht löslich in Eisessig, konnte aber aus diesem Lösungsmittel nicht krystallinisch erhalten werden. Daß dies das gewünschte Chinazolon ist, wird durch eine Stickstoffbestimmung der amorphen Base und eine vollständige Analyse des krystallisierten Platinsalzes bewiesen.

0,0621 g gaben 8,4 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,91	15,86 %

Platindoppelsalz, $(C_9H_8O_2N_2)_2.H_2PtCl_6$. Wird die amorphe Base mit Salzsäure erwärmt, so geht sie leicht in Lösung, aus dieser scheidet sich nach Zusatz von Platinchlorid nach kurzem Stehen das Salz in schwach gelblich gefärbten, würfelförmigen Krystallen ab.

I. 0,0303 g gaben 0,0077 g Pt.
II. 0,0614 g „ 0,0641 g CO_2, 0,0134 g H_2O und 0,0158 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	28,35	—	28,47 %
H	2,36	—	2,44 „
Pt	25,62	25,41	25,73 „

Zu einem anderen, in langen dünnen Nadeln vom Schmp. 196° krystallisierenden Produkte sind wir bei der Harnstoffschmelze gelangt, als Harnstoff und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd im Rohr 3 Stunden auf etwa 150° erhitzt worden waren. Der Rohrinhalt bildete nach dem Erkalten eine schmutzig weiße bis braune Masse. Dieselbe wurde zunächst mit Wasser ausgekocht und der Rückstand dann längere Zeit mit Alkohol erhitzt, wodurch er in Lösung ging. Aus der

erkaltenden Lösung schieden sich dann die schon erwähnten Krystalle aus. Auffallend ist an dem Produkte der hohe Stickstoffgehalt. Die Analysen sprechen für die unitäre Formel einer Verbindung $C_9H_{12}O_4N_4$.

I. 0,0782 g gaben 0,1300 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.
II. 0,0584 g „ 0,0969 g CO_2 „ 0,0262 g H_2O.
III. 0,0609 g „ 12,8 ccm N bei 24° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	45,00	45,34	45,25	—	%
H	5,00	4,89	5,02	—	„
N	23,33	—	—	23,84	„

Ob diese Verbindung etwa ein Biuretderivat der Zusammensetzung $NH_2CONHCONH.CH(OH)C_6H_3(OH)NH_2$ ist, wurde wegen Substanzmangel noch nicht geklärt. Es würde sich um ein aldolartiges Kondensationsprodukt des entmethylierten Aminoaldehyds mit dem aus Harnstoff entstandenen Biuret handeln. Daß Harnstoffschmelze entmethylierend wirken kann, ist bei dem Alkaloid Cusparin bereits beobachtet worden.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Carbonsäureester des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds das o-Methoxychinazolon darstellen zu können, scheiterte an der Schwierigkeit, den genannten Ester rein zu gewinnen. Wird der Aminoaldehyd in Benzollösung mit Chlorkohlensäureester versetzt, so tritt in der Kälte überhaupt keine Umsetzung ein, während beim mehrtägigen Erhitzen bei Wasserbadtemperatur die Benzollösung sich rötlich färbt und allmählich teils festes, teils klebriges Produkt absetzt. Mit heißem Wasser läßt sich den festen Anteilen das salzsaure Salz des Aminoaldehyds entziehen; wird dann der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, so hinterbleibt ein gelblichweißes, amorphes Produkt vom Schmp. 263°, also das schon erwähnte Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds. Die Benzollösung gibt beim Eindampfen einen rotbraunen, dickölligen Rückstand, der, mit Wasser verrieben und mit Äther behandelt, an letzteren den gewünschten Ester abgab, während auch hier wieder das schon genannte Kondensationsprodukt als Nebenprodukt auftritt. Der Ester wurde schließlich nach Abdunsten des Äthers aus der vorher getrockneten ätherischen Lösung als grünlich gefärbtes Öl in

schlechter Ausbeute erhalten. Die Umsetzung des Esters mit alkoholischem Ammoniak gab ein amorphes, bei 238—240° schmelzendes Produkt in geringer Menge, aus dem alkohollöslichen Teile des Rohrinhalts ist es nicht gelungen, ein wohldefiniertes Produkt zu isolieren. Zu dem o-Methoxychinazolon hätte auch eine Umsetzung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Carbaminsäureester führen können. Obwohl die Versuchsbedingungen wiederholt abgeändert wurden, ist das schon oft genannte hochschmelzende Kondensationsprodukt des Aminoaldehyds das einzige Reaktionsprodukt gewesen, das isoliert werden konnte.

Zum Schluß der Chinazolinsynthesen sein noch ein Chinazolinderivat beschrieben, das anschließend an die Versuche von Bischler und Lang (a. a. O.) aus dem Äthoxalyl-2-aminobenzaldehyd mit alkoholischem Ammoniak unter Druck bereitet wurde. Bei Darstellung des o-Aminobenzaldehyds durch Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds ist die von Finow G.m.b.H. und H. Müller[1]) vorgeschlagene Verbesserung benutzt worden. Für das von Bischler und Lang schon beschriebene Reaktionsprodukt von Äthoxalylchlorid auf o-Aminobenzaldehyd, d. h. den Äthoxalyl-2-aminobenzaldehyd, $C_6H_4(NH.CO.COOC_2H_5)CHO$, fanden wir statt des von genannten Autoren angegebenen Schmelzpunktes 196° den Schmp. 106°. Es scheint hier ein Druckfehler vorzuliegen, da eine Stickstoffbestimmung den für die gewünschte Verbindung berechneten Wert ergab.

0,0630 g gaben 3,6 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,33	6,66 %

Chinazolin-α-carbonsäureimid, $C_{18}H_{11}O_2N_5 = [(C_8H_5N_2)CO]_2NH$. Wird statt der von Bischler und Lang (a. a. O.) benutzten Säure der entsprechende Ester, der Äthoxalyl-2-aminobenzaldehyd, mit alkoholischem Ammoniak 3—4 Stdn. im Rohr im Wasserbade erhitzt, so gelangt man zu einem der Formel V analog zusammengesetzten Imide. Das im Rohr abgeschiedene Reaktionsprodukt ist gelblichweiß und in Wasser unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert es in großen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 198°.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1926, I, 230. D.R.P. 418497.

I. 0,0837 g gaben 0,2007 g CO_2 und 0,0271 g H_2O.
II. 0,0492 g „ 9 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	65,65	65,40	— %
H	3,34	3,62	— „
N	21,28	—	21,37 „

Auch bei diesem Imid kann man durch Erhitzen mit Alkali den Imidstickstoff als Ammoniak quantitativ bestimmen.

I. 0,0616 g verbrauchten für das ausgetriebene NH_3 1,8 ccm n/10-HCl.
II. 0,0654 g verbrauchten für das ausgetriebene NH_3 2,20 ccm n/10-HCl.
III. 0,0404 g verbrauchten für das ausgetriebene NH_3 1,34 ccm n/10-HCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
N	4,25	4,09	4,71	4,64 %

Silbernitratverbindung, $C_{18}H_{11}O_2N_5 . AgNO_3$, analog dem $AgNO_3$-Additionsprodukte des früher beschriebenen Imids bereitet, bildet sie dünne Nadeln.

I. 0,0804 g gaben 0,1269 g CO_2, 0,0169 g H_2O und 0,0176 g Ag.
II. 0,0958 g „ 0,0208 g Ag.
III. 0,0517 g „ 0,0113 g Ag.
IV. 0,0668 g „ 9,8 ccm N bei 23° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	43,30	43,05	—	—	— %
H	2,20	2,35	—	—	— „
Ag	21,62	21,89	21,71	21,86	— „
N	16,84	—	—	—	16,79 „

Die Salpetersäurebestimmung wurde auch bei dieser Silbernitratverbindung volumetrisch als Stickoxyd ausgeführt.

I. 0,0475 g gaben 2,1 ccm NO bei 12° und 752 mm.
II. 0,0929 g „ 4,1 ccm NO bei 12° „ 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N_2O_5	10,82	9,95	9,94 %

Pikrat, $C_{18}H_{11}O_2N_5 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Komponenten nach längerem Stehen in kleinen kurzen, gelblichen Nadeln ab.

0,0534 g gaben 9,3 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,07	20,24 %

Perchlorat, $C_{18}H_{11}O_2N_5.HClO_4$. Man löst das Imid in Überchlorsäure in der Wärme, es scheiden sich dann aus dieser Lösung nach längerem Stehen große Prismen ab.

0,1362 g gaben 0,0437 g $KClO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
$KClO_4$	23,40	23,27 %

Auch mit Oxalsäure, Weinsäure und Bernsteinsäure bildet das Imid Salze, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

Anhydro-dis-2-amino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Diese in der Arbeit von J. Tröger und V. Sabewa ausführlich behandelte Verbindung entstand, wie schon erwähnt, als ausschließliches Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Carbaminsäuremethylester auf den 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd.

Die Komponenten wurden nach Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure im Paraffinbade auf 150° erhitzt. Erst schmolz das Gemisch, seine Farbe ändernd, wurde bei etwa 100° fest und dann wieder flüssig. Nach dem Erkalten mit Alkohol behandelt, hinterließ das Reaktionsprodukt einen gelblichweißen Rückstand, der beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure eine krystallinische Beschaffenheit annahm und den Schmp. 262° zeigte.

Das gleiche Produkt, allerdings weniger rein, wurde gewonnen, als die Komponenten mit Alkohol im Rohr erhitzt wurden. Als schließlich die Komponenten ohne Alkohol im Rohr etwa 5 Stunden erhitzt worden waren, bildete der erkaltete Rohrinhalt eine rotbraune, klebrige Masse, aus der mit Alkoholbehandlung das gleiche Kondensationsprodukt gewonnen werden konnte.

I. 0,0590 g gaben 0,1458 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.
II. 0,0898 g „ 8,0 ccm N bei 22° und 766 mm.
III. 0,1029 g „ 9,2 ccm N bei 18° „ 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	67,60	67,40	—	—	%
H	5,63	5,88	—	—	„
N	9,85	—	10,39	10,33	„

Wie aus dem schon Mitgeteilten zu ersehen, kann diese Kondensationsprodukt unter gewissen Bedingungen auch be der Einwirkung von Benzoylessigester auf 2-Amino-3-methoxy benzaldehyd entstehen, während in dem bei der Einwirkun von Chlorkohlensäureester auf den genannten Aminoaldehy gebildeten Nebenprodukt ein Anhydro-tris-2-amino-3-methoxy benzaldehyd (vgl. J. Tröger und V. Sabewa) vorzuliege scheint. Isatin mit 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in alka lischer Lösung in Reaktion zu bringen, gelang nicht. Ebens negativ verlief in alkalischer Lösung die Einwirkung des ge nannten Aminoaldehyds auf die α-Amino-o-methoxychinolin-β-carbonsäure. Auch zwischen dem Aminoaldehyd und Anthra nilsäure konnte in alkoholischer, etwas Alkali enthaltende Lösung eine Umsetzung nicht erreicht werden. Als Anthranil säure hingegen mit dem Aminoaldehyd 3—4 Stunden im Roh auf 120° erhitzt wurde, ließ sich aus dem Rohrinhalt ein nicht krystallisierendes, bei 228° schmelzendes Produkt isolieren, dessen Analysenwerte uns aber keinen Aufschluß hinsichtlich des Reaktionsverlaufes boten.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

188. Über die Curtius'sche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen[1])

Von

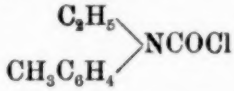
R. Stollé

(Nach Versuchen von **H. Nieland** und **M. Merkle**)

(Fortsetzung)

(Eingegangen am 16. August 1927)

Äthyl-p-tolyl-carbaminsäurechlorid,



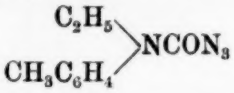
Ein Gemisch von 108 g (800 M.M.) Äthyl-p-toluidin und 80 g (1000 M.M.) Pyridin wurde zu 360 g einer eisgekühlten 25 proz. Phosgentoluollösung (enthaltend 90 g $COCl_2$ = 900 M.M.) getropft. Der dann eine Stunde noch auf dem Wasserbade erhitzte Kolbeninhalt wurde durch Ausschütteln mit Wasser von Pyridinhydrochlorid und Phosgen befreit. Die über Chlorcalcium getrocknete Toluollösung hinterließ beim Eindunsten ein Öl, das unter einem Druck von 19—23 mm bei 155—160° überging und einen Erstarrungspunkt von etwa −3° zeigte. Ausbeute: 144 g = 729 M.M.

Die alkoholische Lösung trübt sich nach Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung nach und nach in der Kälte, schnell beim Erhitzen unter Abscheidung von Chlorsilber. Das Filtrat ist dunkelbraun gefärbt.

---

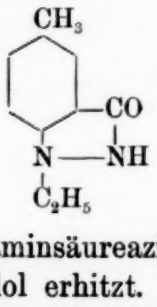
[1]) Dies. Journ. [2] **116**, 192 (1927).

Äthyl-p-tolyl-carbaminsäureazid,



50 g (250 M.M.) Äthyl-p-tolyl-carbaminsäurechlorid wurden in 300 ccm Alkohol mit 49 g (750 M.M.) Stickstoffnatrium in der Siedehitze am Rückflußkühler etwa 10 Stunden verrührt. Das nach Eindunsten des alkoholischen Filtrats im Vakuum verbleibende gelbrote Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete, ätherische Lösung hinterließ etwa 50 g (245 M.M.) Rohazid als schwach gelbrot gefärbtes Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrte und nur schwache Halogenreaktion am Kupferoxydstäbchen zeigte. Eine Probe, im Reagensglase über freier Flamme schnell erhitzt, verpufft. Eine alkoholische Lösung trübt sich beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung nach und nach unter Braun–Violettfärbung.

Äthyl-1-methyl-5-indazolon,



14,3 g (70 M.M.) Äthyl-p-tolyl-carbaminsäureazid (Rohprodukt) wurden in 50 ccm trockenem Xylol erhitzt. Die bei beginnendem Sieden eintretende, lebhafte Gasentwicklung war nach 3—4 Stunden beendet. 1335 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm (= 53 M.M.). Der beim Eindunsten der Lösung verbleibende Rückstand wurde mit trockenem Benzol behandelt, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Krystallpulver vom Schmp. 156°.

a) 0,2618 g gaben 0,6566 g CO_2 und 0,1646 g H_2O.
b) 0,2590 g „ 0,6502 g CO_2 „ 0,1638 g H_2O.
0,3024 g „ 44,60 ccm N bei 25° und 750 mm.

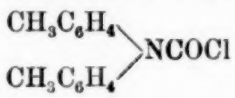
Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2$:		Gefunden:	
C	68,18	a) 68,41	b) 68,48 %
H	6,81	7,03	7,07 „
N	15,90	16,15 %	

Mäßig in Wasser und Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Äthyl-1-methyl-5-indazolon ist, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, in Natronlauge, Soda und Ammoniak löslich.

Die benzolische Lösung färbt sich beim Unterschichten mit konzentrierter Salpetersäure zunächst grün, dann rot, nach längerem Stehen hellgelb, während die Salpetersäureschicht Rotfärbung zeigt.

Di-p-tolyl-carbaminsäurechlorid,



Wurde in Anlehnung an die von H. Erdmann und P. Huth[1]) gegebene Vorschrift dargestellt, nur daß als Verdünnungsmittel Benzol statt Chloroform und 25 proz. Phosgentoluollösung verwendet wurde.

Die kalte Lösung von 30 g (150 M.M.) Di-p-tolylamin und 16 g (200 M.M.) Pyridin in 400 ccm trockenem Benzol wurde nach und nach zu einer 25 prozent., eisgekühlten Phosgentoluollösung (enthaltend 20 g = 200 M.M. Phosgen) getropft. Das noch eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmte Gemisch wurde durch Waschen mit Wasser von Pyridinhydrochlorid und Phosgen befreit.

Die über Chlorcalcium getrocknete Benzoltoluollösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum das Chlorid als krystallinische Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Blättchen von dem im Schrifttum[2]) angegebenen Schmp. 102° darstellte.

Nicht in Wasser, leicht in Äther und in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol löslich.

Die alkoholische Lösung scheidet beim Erhitzen mit alkoholischer Silbernitratlösung Chlorsilber ab; das Filtrat ist schmutzig gelbbraun gefärbt.

Zur Kennzeichnung wurde noch der N,N-Di-p-tolyl-harnstoff dargestellt.

Die heiße, methylalkoholische Lösung von 2,6 g (10 MM.) des Chlorids wurde mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak etwa

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 12 (1897).
[2]) Ber. 25, 1821 (1892).

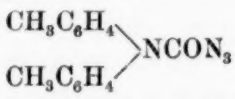
eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle stellten nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Blättchen vom Schmp. 163° dar. Ausbeute: 2,3 g (8 M.M.).

0,1813 g gaben 18,90 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	11,66	11,62 %

Der N,N-Di-p-tolyl-harnstoff ist nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Methyl- und Äthylalkohol löslich.

Di-p-tolyl-carbaminsäureazid,



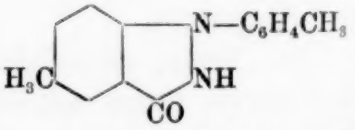
Die Lösung von 21 g (80 M.M.) Di-p-tolyl-carbaminsäurechlorid in 200 ccm Methylalkohol wurde mit 17 g (240 M.M.) Natriumazid 20 Stunden in der Siedehitze verrührt. Das beim Eindunsten des Filtrats verbleibende gelbe Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ ein gelbes Öl, das nach einiger Zeit im Exsiccator krystallinisch erstarrte und, aus Chloroform umkrystallisiert, Prismen vom Schmp. 78° lieferte. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt beginnt bei etwa 110° Gasentwicklung, die bei weiterer Steigerung der Temperatur immer lebhafter wird. Ausbeute: 17,5 g (78 M.M.).

0,1138 g gaben 21,00 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_4$:		Gefunden:
N	21,05	21,22 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol, spielend in Chloroform löslich. Das Azid verpufft schwach beim Erhitzen über freier Flamme. Es scheidet beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung kein Silberazid ab, läßt sich andererseits auch unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren.

p-Tolyl-1-methyl-5-indazolon,



Die zum Sieden erhitzte Lösung von 18 g (80 M.M.) Di-p-tolyl-carbaminsäureazid in 100 ccm trockenem Xylol unter

Rückflußkühlung lieferte nach etwa 2 Stunden 1540 ccm Stickstoff bei 24° und 759 mm (72 M.M.). Das schon während des Erhitzens sich abscheidende Indazolon wurde nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, Krystallblättchen vom Schmp. 202°. Ausbeute: 6 g (25 M.M.).

0,1493 g gaben 0,4139 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.
0,1267 g „ 13,50 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
C	75,63	75,63 %
H	5,88	6,14 „
N	11,76	11,84 „

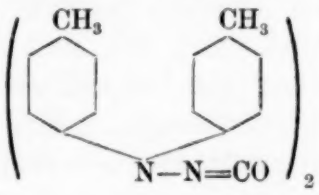
p-Tolyl-1-methyl-5-indazolon ist kaum in heißem Wasser, mäßig in Äther, etwas leichter in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Es löst sich, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, nach Zugabe von Natronlauge, auf Zusatz von Sodalösung erst beim Kochen. Das Natriumsalz scheint schwerer als das Kaliumsalz löslich zu sein.

Die benzolische Lösung des Indazolons färbt sich beim Schütteln mit konzentrierter Salpetersäure schön rot.

Der nach Eindunsten des beim Verkochen des Di-p-tolylcarbaminsäureazids in Xylol erhaltenen Filtrats verbleibende schmierige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen. Die aus diesem durch Ausschütteln mit Natronlauge gewonnene alkalische Lösung schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine weitere Menge des Indazolons ab.

Carbonylverbindung des N,N-Di-p-tolyl-hydrazins,



Der nach Eindunsten der bei vorstehendem Versuch erhaltenen, von Indazolon getrennten ätherischen Lösung verbleibende schmierige Rückstand lieferte beim Behandeln mit wenig heißem Alkohol eine feste Substanz, die, aus Benzol

oder Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 202° darstellte. Ausbeute: 1,8 g (9 M.M.).

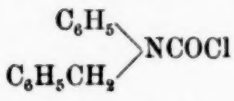
0,1638 g gaben 0,4535 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.
0,1102 g „ 12,05 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_2N_4$:		Gefunden:
C	75,63	75,54 %
H	5,88	6,06 „
N	11,76	12,11 „

0,0142 g Substanz in 0,1525 g Campher, $\Delta = 8°$.
Mol.-Gew. Berechnet: 476. Gefunden: 466.

Die Carbonylverbindung ist nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich, geht, aus alkoholischer Lösung durch Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Zusatz von Natronlauge nicht in Lösung. Die benzolische Lösung färbt sich beim Schütteln mit konzentrierter Salpetersäure bräunlichgelb.

Phenyl-benzyl-carbaminsäurechlorid,



Die Lösung von 50 g (270 M.M.) Benzylanilin und 24 g (300 M.M.) Pyridin in 200 ccm trockenem Benzol wurde unter Umschütteln nach und nach zu 120 g einer eisgekühlten 25-prozent. Phosgentoluollösung (enthaltend 30 g $COCl_2$ = 300 M.M.) gegeben. Das Gemisch wurde nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade im Rückflußkühler durch Waschen mit Wasser von Pyridinhydrochlorid und Phosgen befreit. Die über Chlorcalcium getrocknete Benzoltoluolschicht hinterließ, unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht, einen öligen, bald erstarrenden Rückstand, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 51° lieferte. Ausbeute: 59 g (243 M.M.) = 90 % der Theorie. H. Erdmann und P. Huth[1]) geben keinen Schmelzpunkt an und erhielten nur eine Ausbeute von etwa 24 %.

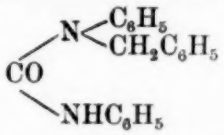
Das Chlorid ist nicht in Wasser, leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 13 (1897).

Lösung scheidet beim Erhitzen mit alkoholischer Silbernitratlösung unter Gelb–Braunfärbung Chlorsilber ab.

Zur Kennzeichnung wurde das Chlorid in einen Harnstoffabkömmling übergeführt.

N,N′-Diphenyl-N-benzyl-harnstoff,



Die ätherische Lösung von 24,5 g (100 M.M.) Phenyl-benzylcarbaminsäurechlorid wurde mit 19 g (200 M.M.) Anilin eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, dann durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser von Anilin und Anilinhydrochlorid befreit und über Glaubersalz getrocknet. Der beim Eindampfen verbleibende ölige Rückstand erstarrte beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch und stellte, aus diesem umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 85° dar. Ausbeute: 22 g (73 MM.).

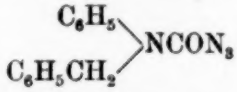
0,2658 g gaben 21,40 ccm N bei 20° und 769 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
N	9,27	9,28 %

Der Harnstoff ist nicht in Wasser, leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Alph. Mailhe[1]) hat Diphenyl-benzyl-harnstoff durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Phenyl-benzylamin erhalten, gibt den Schmelzpunkt niedriger, mit 75° an.

Phenyl-benzyl-carbaminsäureazid,



39,3 g (160 M.M.) Phenyl-benzyl-carbaminsäurechlorid wurden mit 20,5 g (320 M.M.) Natriumazid in 250 ccm Methylalkohol 9 Stunden in der Siedehitze verrührt. Die vom Natriumchlorid und überschüssigen Natriumazid getrennte Lösung hinterließ beim Eindunsten unter vermindertem Druck ein bräunlichgelbes Öl, das nach Aufnehmen mit Äther, Waschen mit Wasser,

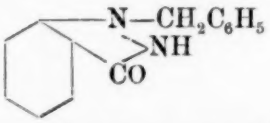
[1]) Bl. [4] 25, 322; Chem. Zentralbl. 1919, III, 782.

Trocknen der ätherischen Lösung und Eindunsten derselben reines Azid darstellte. Ausbeute: 40,3 g (160 M.M.).

0,1212 g gaben 23,05 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_4$:		Gefunden:
N	22,22	22,01 %

Das Azid verpufft beim Erhitzen im Reagensglase.

Benzyl-1-indazolon, 

30 g (120 M.M.) Phenyl-benzyl-carbaminsäureazid wurden mit 200 ccm trockenem Xylol am Rückflußkühler erhitzt. Die mit dem Sieden der Lösung einsetzende Gasentwicklung war nach etwa 9 Stunden beendigt und lieferte 2990 ccm N bei 24° und 757 mm (rund 120 M.M. N).

Das beim Erkalten der Xylollösung und weiter beim Eindunsten derselben sich abscheidende Indazolon wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 26,6 g (118 M.M.), also quantitativ. Seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 167°, den auch H. Milrath[1]) für das von ihm aus N,N-Benzyl-phenyl-hydrazin beim Erhitzen mit Harnstoff bis auf 270° erhaltene Produkt (Ausbeute allerdings nur 45—50 %) angibt.

0,1782 g gaben 0,4890 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.
0,1250 g „ 14,20 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	75,00	74,86 %
H	5,35	5,46 „
N	12,50	12,53 „

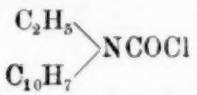
Schwer in heißem Wasser (aus dem es in feinen Nadeln krystallisiert), mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Benzyl-1-indazolon löst sich, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Zusatz von Natronlauge und warmer Sodalösung. Diese Lösungen scheiden nach längerem Stehen Krystallblättchen ab, die wohl das Natriumsalz des Benzyl-1-indazolons darstellen und, abgesaugt und in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen, gelatinösen Niederschlag, wohl des Silbersalzes, lieferten.

[1]) Monatsh. 29, 919; Chem. Zentralbl. 1908, II, 505 und 2008.

Die benzolische Lösung des Benzyl-1-indazolons färbt sich beim Unterschichten mit etwas konzentrierter Salpetersäure schön grün, wird beim Durchschütteln dann entfärbt, wobei sich die Salpetersäureschicht rot färbt.

Äthyl-α-naphthyl-carbaminsäurechlorid,



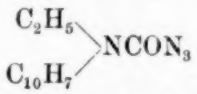
In einer Lösung von 50 g (300 M.M.) Äthyl-α-naphthyl-amin in 100 g trockenem Benzol wurde, zunächst in der Kälte, dann unter Erwärmen bis zum schwachen Sieden des Benzols Phosgen im kräftigen Strom eingeleitet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende, etwas schmierige Rückstand wurde mit warmem Äther behandelt. Der beim Eindunsten der filtrierten ätherischen Lösung gewonnene Rückstand lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, 41 g (176 M.M.) reinen Äthyl-α-naphthyl-carbaminsäurechlorids. Prismen vom Schmp. 73°.

0,2253 g gaben 12,60 ccm N bei 23,5° und 759,3 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}NOCl$:		Gefunden:
N	5,99	6,18 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, nach und nach in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Grünfärbung der Lösung Chlorsilber ab.

Äthyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid,



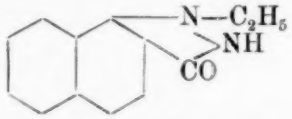
25 g (100 M.M.) Äthyl-α-naphthyl-carbaminsäurechlorid wurden mit 20 g (300 M.M.) Natriumazid in 150 ccm Alkohol bei Siedehitze verrührt. Die heiß abgesaugte Lösung schied beim Erkalten einen Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 100° schmolzen, lieferte. Aus dem alkoholischen Filtrat wurden nach dem Einengen noch weitere Mengen Azid gewonnen. Ausbeute: 19 g (80 M.M.).

0,1340 g gaben 28,40 ccm N bei 22,5° und 746,8 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_4$:		Gefunden:
N	23,33	23,40 %

Das Azid ist nicht in Wasser, leicht in Äther und heißem Alkohol löslich und verpufft schwach beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen über freier Flamme.

Äthyl-1-benzo-6,7-indazolon,



24 g (100 M.M.) Äthyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid wurden in 150 g Xylol bis zum Sieden des letzteren erhitzt, wobei nach etwa 10 Stunden die berechnete Menge (rund 1700 ccm) Stickstoff entwickelt wurde. Die beim Abkühlen der klaren xylolischen Lösung und weiter beim Einengen derselben gewonnene Abscheidung wurde nach Durchfeuchten mit heißem Alkohol mit warmer, konzentrierter Sodalösung behandelt, wobei eine kleine Menge symmetrischen Diäthyl-di-α-naphthyl-carbohydrazids ungelöst blieb.

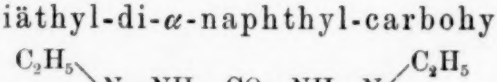
Die sodaalkalische Lösung lieferte beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 195° darstellte. Ausbeute: 10,5 g (50 M.M.).

0,1917 g gaben 23,25 ccm N bei 22,5° und 741,1 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
N	13,21	13,40 %

Äthyl-1-benzo-6,7-indazolon ist schwer in heißem Wasser (aus dem es in feinen Nädelchen krystallisiert), mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Sym. Diäthyl-di-α-naphthyl-carbohydrazid,



Der bei der Darstellung des Äthyl-1-benzo-6,7-indazolon gewonnene, in Soda unlösliche Anteil wurde nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol und Sodalösung aus Alkohol umkrystallisiert und stellte dann ein Krystallpulver vom Schmp. 212° dar (Menge etwa 1,0 g).

0,1171 g gaben 14,60 ccm N bei 22° und 750,8 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{26}ON_4$:		Gefunden:
N	14,07	13,88 %

Das Carbohydrazid ist nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid schön dunkelgrün, bei Überschuß des letzteren schmutzig rot. Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt ähnlich.

Ob die Bildung des Carbohydrazids von einem geringen Wassergehalt des Xylols oder Zutritt von Wasser bei der Verkochung des Azids trotz Verschluß durch Chlorcalciumrohre herrührt oder andererseits auf nachherige Einwirkung von Wasser auf etwa gebildete Carbonylverbindung zurückzuführen ist, muß nachgeprüft werden.

Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäurechlorid,

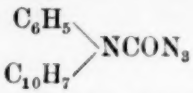
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>\!NCOCl$$

Die Lösung von 30,6 g (140 M.M.) Phenyl-α-naphthyl-amin und 16 g (200 M.M.) Pyridin in 300 ccm trockenem Benzol wurde nach und nach unter Umschütteln zu 80 g einer eisgekühlten 25 prozent. Phosgentoluollösung (enthaltend 20 g = 200 M.M. $COCl_2$) gegeben. Das noch eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzte Gemisch wurde gründlich mit Wasser gewaschen. Die über Chlorcalcium getrocknete, rotgefärbte Benzoltoluollösung hinterließ im Vakuum eingedampft einen öligen Rückstand, der ein bei 18 mm Druck in der Hauptmenge bei 245—250° übergehendes, beim Reiben erstarrendes Destillat lieferte. Dasselbe stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, Blättchen und Nädelchen vom Schmp. 102° dar.[1]) Ausbeute: 30 g (106 M.M.).

Nicht in Wasser, leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung des Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäurechlorids setzt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung auch beim Erwärmen verhältnismäßig langsam um, wobei sie sich unter Abscheidung von Chlorsilber dunkelbraun-gelb färbt.

[1]) Die Konstitution des Chlorids ist durch die im folgenden beschriebene Bildung und Analyse des Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäureazids sichergestellt.

Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid,



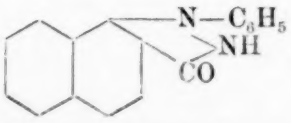
Die Lösung von 14 g (50 M.M.) Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäurechlorid in 300 ccm Alkohol wurde mit 9,8 g (150 M.M.) Natriumazid 10 Stunden in der Siedehitze verrührt. Der beim Eindunsten des alkoholischen Filtrats verbleibende ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen; die mit Wasser gewaschene und über Glaubersalz getrocknete ätherische Lösung hinterließ ein dunkelbraunes Öl, das nach einiger Zeit im Vakuumexsiccator erstarrte und, aus Methylalkohol umkrystallisiert, Blättchen und Nädelchen vom Schmp. 79° lieferte. Bei weiterem Erhitzen tritt bei etwa 140° Gasentwicklung ein. Ausbeute an Rohazid: 14,4 g (50 M.M.).

0,1108 g gaben 18,65 ccm N bei 17° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}ON_4$:		Gefunden:
N	19,44	18,87 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Eine Probe des Azids, im Reagensglase über freier Flamme erhitzt, verpufft. Die alkoholische Lösung scheidet auch beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung Silberazid nicht ab.

Phenyl-1-benzo-6,7-indazolon,



11,5 g (40 M.M.) Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid wurden in 200 ccm trockenem Xylol am Rückflußkühler verkocht. Die beim Sieden einsetzende, nach etwa $1^1/_2$ Stunden beendete Gasentwicklung lieferte 910 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm (36 M.M.). Die aus der erkalteten Lösung erhaltene krystallinische Abscheidung stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, Nädelchen dar, die bei 267° unter vorhergehendem Schrumpfen schmelzen.

0,0904 g gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.
0,1057 g „ 10,50 ccm N bei 25° und 750 mm.

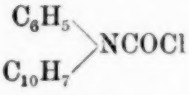
Berechnet für $C_{17}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	78,46	78,76 %
H	4,61	4,73 „
N	10,76	10,87 „

Kaum in heißem Wasser, mäßig in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich.

Die benzolische Lösung des Indazolons färbt sich beim Schütteln mit konzentrierter Salpetersäure grün; die Färbung schlägt nach und nach in schmutzig Gelbbraun um.

Der beim Eindampfen des beim Verkochen von Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid erhaltenen xylolischen Filtrats verbleibende zähflüssige Rückstand wurde in Äther gelöst. Die Lösung wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt, wobei aus dieser beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine weitere Menge des Indazolons gewonnen wurde. Gesamtausbeute an Indazolon: 6 g (23 M.M.). Aus der ätherischen Lösung konnten krystallisierende Produkte nicht herausgearbeitet werden.

Phenyl-β-naphthyl-carbaminsäurechlorid,

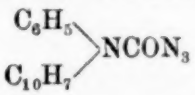


Während nach der Vorschrift von O. Kym[1]) das Chlorid, auf Phenyl-β-naphthyl-amin berechnet, in höchstens 50 prozent. Ausbeute erhalten wurde, wurde dasselbe nach der wiederholt beschriebenen Methode unter Anwendung von Pyridin als salzsäurebindendes Mittel in 95 prozent. Ausbeute gewonnen.

Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Chlorid stellte, wie angegeben, weiße Blättchen vom Schmp. 101° dar.

Die alkoholische Lösung scheidet beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung nach und nach Chlorsilber ab, wobei sie sich gelblichbraun färbt.

Phenyl-β-naphthyl-carbaminsäureazid,

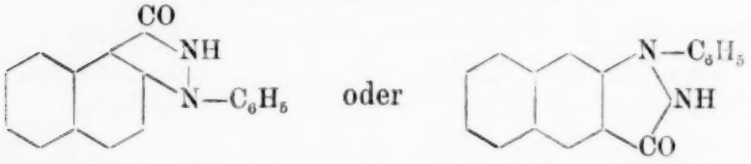


28,2 g (100 M.M.) Phenyl-β-naphthyl-carbaminsäurechlorid wurden in 250 ccm Methylalkohol mit 13 g (200 M.M.) Natriumazid 6 Stunden in der Siedehitze verrührt. Das nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibende, rötlich gefärbte Öl wurde mit Äther aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene und

[1]) Ber. **23**, 425 (1890).

über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten das Azid als schwach rötlich gefärbtes Öl, das auch bei Eiskühlung und Kratzen nicht erstarrte und am CuO-Stäbchen erhitzt noch geringe Halogenreaktion zeigte. Ausbeute: 27,9 g (97 M.M.).

Phenyl-1-benzo-4,5-indazolon oder Phenyl-1-benzo-5,6-indazolon.



28,8 g (100 M.M.) Phenyl-β-naphthyl-carbaminsäureazid wurden in 100 ccm trockenem Xylol am Rückflußkühler bis zur Beendigung (etwa 2 Stunden) der Stickstoffentwicklung verkocht, wobei sich das gebildete Indazolon zum Teil schon krystallinisch abschied. Die Gesamtmenge des nach dem Erkalten abgesaugten und weiter beim Eindampfen des xylolischen Filtrats gewonnenen Produktes betrug 24,7 g (96 M.M.) und stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 234° dar.

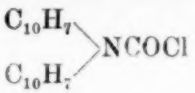
0,1595 g gaben 0,4571 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.
0,1568 g „ 15,65 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	78,46	78,18 %
H	4,61	4,56 „
N	10,76	10,98 „

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol löslich. Wird das Indazolon aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, so tritt auf Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung Lösung ein; die nach längerem Stehen erfolgende Abscheidung stellt wohl das schwer lösliche Natriumsalz dar. Die alkalischen Lösungen sind grünlich gefärbt.

Die benzolische Lösung des Phenyl-1-benzo-indazolons färbt sich beim Schütteln mit etwas konzentrierter Salpetersäure zunächst violett, dann schön tiefrot. Die Feststellung, ob Phenyl-1-benzo-4,5-indazolon oder Phenyl-1-benzo-5,6-indazolon vorliegt, steht noch aus.

Di-β-naphthyl-carbaminsäurechlorid,



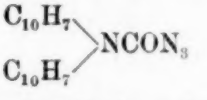
Die von H. Erdmann[1]) gegebene Vorschrift wurde dahin abgeändert, daß so lange in der Wärme Phosgen in eine Lösung von Di-β-naphthyl-amin in Chloroform eingeleitet wurde, bis auch das anfänglich abgeschiedene Di-naphthylaminhydrochlorid unter Übergang in das Carbaminsäurechlorid in Lösung gegangen war. Der beim Eindunsten der Chloroformlösung verbleibende Rückstand wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Krystallpulver (Ausbeute 70%) vom Schmp. 173°, den auch O. Kym[2]) angibt. H. Erdmann[1]) hat in dem bei 151° schmelzenden Produkt offenbar ein unreines Produkt in Händen gehabt.

0,0914 g gaben 0,2540 g CO_2 und 0,0343 g H_2O.
0,1825 g „ 0,0790 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{14}ONCl$:		Gefunden:
C	76,04	75,81 %
H	4,23	4,24 „
Cl	10,79	10,71 „

Mäßig in Äther und heißem Alkohol, leicht in der Hitze in Benzol löslich. Die alkoholische Lösung des Chlorids gibt beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung erst nach einiger Zeit unter Gelb–Braunrotfärbung einen Niederschlag von Chlorsilber.

Di-β-naphthyl-carbaminsäureazid,



33 g (100 M.M.) Di-β-naphthyl-carbaminsäurechlorid wurden in 200 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit 13 g (200 M.M. Natriumazid in der Siedehitze etwa 24 Stunden lang verrührt. Der von der Lösung getrennte Rückstand (überschüssiges Natriumazid und Kochsalz) wurde mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Eindampfen des Filtrats im Vakuum blieb ein

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 12 (1897).
[2]) Ber. 23, 428 (1890).

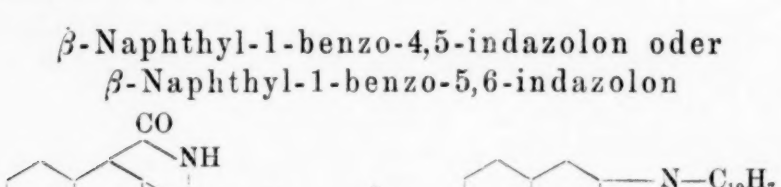
weißer Körper zurück, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol doppelbrechende Krystalle darstellte, die bei 124° unter Gasentwicklung schmolzen. Ausbeute: 26 g (77 M.M.).

a) 0,2227 g gaben 29,8 ccm N bei 12° und 762,1 mm.
b) 0,1846 g „ 25,2 ccm N bei 19° „ 765 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}ON_4$:		Gefunden:
N	16,56	a) 15,85 b) 15,68 %

Di-β-naphthyl-carbaminsäureazid ist nicht in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol und Aceton löslich, fällt aber aus der Lösung in diesen Mitteln nach dem Erkalten erst bei längerem Kratzen aus. Das Azid verpufft bei schnellem Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme schwach.

β-Naphthyl-1-benzo-4,5-indazolon oder
β-Naphthyl-1-benzo-5,6-indazolon



Die beim Verkochen von 17 g (50 M.M.) Di-β-naphthylcarbaminsäureazid in 120 g trockenem Xylol nach der Theorie zu erwartende Stickstoffmenge (rund 1100 ccm) war schon nach etwa einer halben Stunde entwickelt. Die beim Erkalten gewonnene Ausscheidung wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Feine Nädelchen vom Schmp. 254°. Ausbeute: 14,5 g (47 M.M.).

a) 0,2394 g gaben 18,8 ccm bei 22° und 749,7 mm.
b) 0,2118 g „ 17,0 ccm bei 18° „ 747,7 mm.

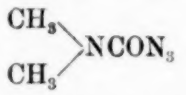
Berechnet für $C_{21}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	9,03	a) 8,89 b) 9,07 %

β-Naphthyl-1-benzoindazolon ist nicht in Wasser, mäßig in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Eisessig löslich.

Die bislang beschriebenen Indazolone zeigen ein offenbar von der Stellung der Substituenten im Benzolkern, wie auch der Art der Substituenten in 1-Stellung abhängiges verschiedenes Verhalten in natronalkalischer Lösung gegenüber ammoniakalischer Silbernitratlösung, und andererseits gegenüber sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung. ohne daß zunächst

daraus ein bindender Schluß gezogen werden könnte. Auch die Löslichkeit der Silbersalze in Ammoniak ist sehr verschieden. Eine vergleichende Prüfung unter jeweils den gleichen Verhältnissen steht noch aus.

Dimethyl-carbaminsäureazid,



Das als Ausgangsstoff dienende Dimethyl-carbaminsäurechlorid wurde nach den im Schrifttum[1]) gemachten Angaben dargestellt. Zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Phosgens — welches bei der Darstellung des Dimethyl-carbaminsäureazids infolge Bildung von Carbazid zu außerordentlich heftigen Explosionen führen kann — empfiehlt sich wiederholtes Destillieren in trockenem Kohlensäurestrom und weiter mehrstündiges Erwärmen des Destillats auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes bei vermindertem Druck. Das so gereinigte Chlorid wurde auch noch durch Überführung in N,N-Dimethyl-N′-phenylharnstoff gekennzeichnet, der leicht bei Einwirkung von Anilin in Äther erhalten wurde. Aus heißem Wasser feine, glänzende, doppelbrechende Nädelchen vom Schmp. 134°.[2])

0,1954 g gaben 28,4 ccm N bei 16° und 762,7 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2$:		Gefunden:
N	17,06	16,92 %

Die Lösung von 11 g (100 M.M.) reinem Dimethyl-carbaminsäurechlorid in 100 ccm trockenem, rektifiziertem Aceton wurde mit 20 g (300 M.M.) Natriumazid unter Rühren etwa 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Der nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum verbleibende Rückstand ging in der Hauptmenge unter 15 mm Druck bei 59° als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute: 9 g (80 M.M.).

a) 0,0927 g gaben 39,30 ccm N bei 19° und 764,4 mm.
b) 0,1062 g „ 44,20 ccm N bei 15° „ 762,3 mm.

Berechnet für $C_3H_6ON_4$:		Gefunden:
N	49,11	a) 48,78 b) 48,68 %

[1]) Ann. Chem. **299**, 85 (1898).
[2]) Ber. **12**, 1163 (1879) wird ein solcher nicht angegeben.

Dimethyl-carbaminsäureazid verpufft, in der Capillare oder im Reagensglase über freier Flamme erhitzt, heftig.

Verkochung von Dimethyl-carbaminsäureazid

23 g (200 M.M.) Dimethyl-carbaminsäureazid wurden in 150 g trockenem Xylol am Rückflußkühler gekocht, wobei nach etwa 80 Stunden Gasentwicklung nicht mehr feststellbar war und rund 80% der nach der Theorie zu erwartenden Stickstoffmenge (5500 ccm) entwickelt waren. Der Kolbeninhalt zeigte starken Fischgeruch und stellte eine hellbraune Lösung A und eine etwa 12 g betragende, dickflüssige Bodenschicht B dar, die getrennt wurden. Proben beider reduzierten ammoniakalische Silbernitratlösung auch in der Wärme erst nach Zusatz von Alkali und verliehen, mit Wasser ausgeschüttelt, diesem schwach saure Reaktion.

Aus dem beim Eindampfen der xylolischen Lösung A verbleibenden Rückstand ließen sich bei gebrochener Destillation unter 15 mm Druck — es waren allerdings deutlich Zersetzungserscheinungen zu beobachten — keine einheitlich übergehenden oder erstarrenden Destillate gewinnen.

Bei der Spaltung des dickflüssigen Öles B mit konzentrierter Salzsäure im Autoklaven bei 150° gelang es dagegen, ein Salzgemisch zu gewinnen, das neben sehr viel Chlorammon viel Dimethyl-amin-hydrochlorid und allerdings nur wenig salzsaures N,N-Dimethyl-hydrazin enthielt. Letzteres wurde aus dem mit Alkali in Freiheit gesetzten Basengemisch neben N,N-Dimethyl-N′-phenyl-harnstoff als N-Dimethylamino-N′-phenyl-harnstoff bei der Einwirkung von Phenylisocyanat in Form kleiner Pyramiden und Doppelpyramiden vom Schmp. 108° gewonnen. Das Semicarbazid zeigte die im Schrifttum[1] angegebenen Eigenschaften.

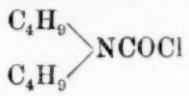
Auch der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem aus N,N-Dimethyl-hydrazin[2]) und Phenylisocyanat dargestellten Produkt sank nicht.

---

[1]) Ber. **13**, 2172 (1880).

[2]) Aus Dimethylnitrosamin gewonnen.

Di-isobutyl-carbaminsäurechlorid,



In eine Lösung von 26 g (200 M.M.) Di-isobutyl-amin in 60 g trockenem Benzol wurde unter Rückflußkühlung in der Kälte, dann bei Siedehitze so lange Phosgen eingeleitet, bis das zunächst ausgefallene Di-isobutylaminhydrochlorid vollständig in Lösung gegangen war. Die beim Eindunsten im Vakuum verbleibende klare Flüssigkeit wurde zur Befreiung von Phosgen wiederholt im Vakuum fraktioniert und lieferte dann in der Hauptmenge bei 115° und 15 mm übergehendes Di-isobutyl-carbaminsäurechlorid als klare, farblose, aromatische Flüssigkeit. Ausbeute: 35 g (186 M.M.).

Das Chlorid ist gegen kaltes Wasser verhältnismäßig beständig, zersetzt sich dagegen sofort beim Erwärmen. Die alkoholische Lösung scheidet bei Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung sofort Chlorsilber ab.

Zur Kennzeichnung wurde das Chlorid einmal durch Erhitzen mit Äthylalkohol unter Zusatz von Pottasche in den schon von Mc. Kee[1]) dargestellten Äthylester (Sdp.$_{15\ mm}$ 103°), dann durch Erwärmen mit Di-isobutyl-amin in benzolischer Lösung in Tetraisobutyl-harnstoff übergeführt. Letzterer stellt derbe Blättchen vom Schmp. 55° dar, ist spielend in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

0,1539 g gaben 14,0 ccm N bei 23° und 730,6 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{36}ON_2$:		Gefunden:
N	9,85	10,11 %

Auffallenderweise lieferte Di-isobutyl-carbaminsäurechlorid mit der doppelt molekularen Menge Anilin in ätherischer oder benzolischer Lösung zusammengegeben nicht den gemischten Harnstoff, sondern Carbanilid. Ersterer, der schon zu Vergleichszwecken aus Di-isobutyl-amin und Phenylisocyanat dargestellt worden war, stellt farblose Prismen vom Schmp. 110° dar.

0,2708 g gaben 27,80 ccm N bei 20° und 735,3 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{24}ON_2$:		Gefunden:
N	11,29	11,57 %

[1]) Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1128 (Sdp.$_{18\ mm}$ 100°).

Di-isobutyl-carbaminsäureazid,

$$(CH_3)_2CHCH_2\diagdown\!\!\diagup NCON_3$$
$$(CH_3)_2CHCH_2\diagup\!\!\diagdown$$

Die Lösung von 29 g (150 M.M.) Di-isobutyl-carbaminsäurechlorid in 150 ccm trockenem Essigester wurde mit 78 g (1200 M.M.) Natriumazid unter Rühren 50 Stunden zum Sieden erhitzt. Der beim Eindunsten des Filtrats im Vakuum verbleibende Rückstand lieferte eine bei 15 mm in der Hauptmenge bei 113—115° übergehende farblose Flüssigkeit, die keine Chlorreaktion mehr zeigte. Ausbeute: 24 g (121 M.M.).

0,1150 g gaben 28,80 ccm N bei 21,5° und 734 mm.

Berechnet für $C_9H_{18}ON_4$:		Gefunden:
N	28,27	28,03 %

Das Azid löst sich nicht in Wasser und verpufft, über freier Flamme schnell erhitzt, nur schwach.

Verkochung von Di-isobutyl-carbaminsäureazid

Die Lösung von 10 g (50 M.M.) Di-isobutyl-carbaminsäureazid in 80 ccm Tetralin lieferte auf 180—190° erhitzt innerhalb zwei Stunden die zu erwartende Menge Stickstoff (rund 1400 ccm = 50 M.M.). Die beim Eindampfen unter vermindertem Druck verbleibende, hellbraune Flüssigkeit lieferte nach der Behandlung mit warmer Sodalösung, dann Abkühlung dieser auf 0° ein Filtrat, das bei der Neutralisation mit verdünnter Salzsäure ein beim Kratzen nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Öl abschied. Durch wiederholte Behandlung mit Sodalösung und Ausfällung mit verdünnter Salzsäure wurden unregelmäßige Blättchen vom Schmp. 81° in einer Ausbeute von 4 g gewonnen.

Die Analysen und Eigenschaften[1]) geben zunächst noch keinen Aufschluß über die Konstitution.

Di-isoamyl-carbaminsäurechlorid,

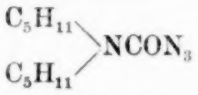
$$C_5H_{11}\diagdown\!\!\diagup NCOCl$$
$$C_5H_{11}\diagup\!\!\diagdown$$

Das aus Di-isoamyl-amin in trockenem Benzol bei Einwirkung von Phosgen, zuletzt in der Wärme erhaltene Produkt

[1]) Vgl. H. Nieland, „Über disubstituierte Carbaminsäureazide", Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

stellte nach wiederholter Destillation im Vakuum eine bei 15 mm bei 136—140° übergehende, klare Flüssigkeit dar, die sich schon mit kaltem Wasser allmählich zersetzt.

Di-isoamyl-carbaminsäureazid,



Die Lösung von 22 g (100 M.M.) Di-isoamyl-carbaminsäurechlorid in 120 ccm trockenem Essigester wurde mit 52 g (800 M.M.) Natriumazid 30 Stunden in der Siedehitze am Rückflußkühler verrührt. Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand ging in der Hauptmenge bei 15 mm zwischen 146° und 149° über. Ausbeute: 15,5 g (68 M.M.).

0,1071 g gaben 24,0 ccm N bei 22° und 750,2 mm.

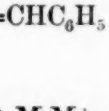
Berechnet für $C_{11}H_{22}ON_4$:		Gefunden:
N	24,77	24,92 %

Verkochung von Di-isoamyl-carbaminsäureazid

11 g (50 M.M.) des Azids wurden in 60 ccm Tetralin auf 160—180° erhitzt, wobei nach etwa 2 Stunden die berechnete Menge Stickstoff (rund 1450 ccm = 50 M.M.) entwickelt wurden. Das beim Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck verbleibende Öl wurde durch wiederholte Behandlung mit Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, so daß zuletzt feine Nädelchen und Stäbchen vom Schmp. 138° in einer Ausbeute von 3,2 g gewonnen wurden. Die Analysenergebnisse würden annähernd auf ein Biuretderivat der Formel $C_{22}H_{47}O_2N_5$ (was entsprechend auch für das Verkochungsprodukt des Di-isobutyl-carbaminsäureazids zutreffen würde) stimmen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

α-Phenyl-β-benzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid,



Die Lösung von 64,6 g (250 M.M.) α-Phenyl-β-benzyliden-hydrazin-α-carbonsäurechlorid [1]) in 300 ccm reinem Aceton

[1]) Nach der Vorschrift von M. Busch und Aug. Walter (Ber. **36**, 1358 (1903) dargestellt.

wurde mit 32,5 g (500 M.M.) Natriumazid in der Siedehitze am Rückflußkühler 8 Stunden verrührt. Der nach dem Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, kurze Nädelchen dar, die bei 133° unter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute: 62,7 g (236 M.M.).

0,1432 g gaben 33,80 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_5$:		Gefunden:
N	26,41	26,76 %

Das Azid ist nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol löslich. Es verpufft, wenn schnell im Reagensglase über freier Flamme erhitzt. Die alkoholische Lösung zeigt auch beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Abscheidung von Silberazid.

Verkochung von α-Phenyl-β-benzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid

13,2 g (50 M.M.) des Azids wurden in 300 ccm trockenem Xylol am Rückflußkühler erhitzt, wobei die mit beginnendem Sieden einsetzende, lebhafte Gasentwicklung nach etwa einer halben Stunde beendet war und etwa 1230 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm (rund 50 M.M.) lieferte. Die Verkochung wurde mit der gleichen Menge Azid (13,2 g) noch dreimal wiederholt, so daß die angegebenen Ausbeuten das Ergebnis der Verkochung von insgesamt 53 g (200 M.M.) darstellen.

Der Zerfall des Azids in der Hitze verläuft offenbar sehr verwickelt; es wurden neben Cyanursäure drei Produkte gefaßt. Die schon während der Verkochung jeweils eingetretene Ausscheidung stellte abgesaugt ein weißes Krystallpulver, das unscharf bei etwa 365° schmolz, dar und wesentliche Mengen Cyanursäure enthielt. Als einziges Lösungsmittel für den in den übrigen nicht löslichen Körper wurde heißes Chinolin gefunden. Die Konstitutionsermittlung steht noch aus.

Aus dem nach dem Eindampfen des xylolischen Filtrats im Vakuum verbleibenden, zähflüssigen, dunkelgefärbten Rückstand konnten entweder durch gebrochene Krystallisation aus heißem Alkohol oder Benzol oder durch Behandeln mit Natronlauge einwandfrei noch zwei Körper gewonnen werden.

Der alkalilösliche Anteil stellte, aus Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 229° dar. Ausbeute: 3,2 g (13 M.M.).

0,1516 g gaben 0,3950 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,1361 g „ 21,60 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_3$:		Gefunden:
C	70,88	71,08 %
H	4,64	4,90 „
N	17,72	17,86 „

Kaum in heißem Wasser, mäßig in Äther, ziemlich schwer in der Hitze, wenig in der Kälte in Alkohol löslich.

Der Körper vom Schmp. 229° löst sich in Natronlauge mit bläulicher Fluorescenz. Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, auf Zusatz von wenig Ammoniak einen weißen, flockigen Niederschlag.

Es gelang nicht, weder durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, noch durch Erhitzen mit dieser im Glasautoklaven, auf 160° Benzaldehyd abzuspalten und Amino-1-indazolon zu gewinnen. Es bleibt also für den Körper vom Schmp. 229°, wie schon erwähnt[1]), neben der Formel eines Benzylidenamino-1-indazolons auch die eines Phenyl-2-oxy-4-phenyl-5-osotriazols in Betracht zu ziehen.

Aus dem Rückstand, der beim Eindunsten der bei der Verkochung von α-Phenyl-β-benzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid gewonnenen Xylollösung erhalten wurde, konnte nun noch ein alkaliunlöslicher Körper herausgearbeitet werden, der, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nädelchen darstellte, die bei 182° unter vorhergehendem Schrumpfen schmolzen. Ausbeute: 6 g.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmung stimmten annähernd auf eine Formel $C_{21}H_{16}ON_4$.

Der Körper ist nicht in Wasser, Alkalien und Säuren, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Das Lösungsmittel scheint bei der Verkochung von α-Phenyl-β-benzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid offenbar nicht mitzuwirken, denn bei Anwendung von Dekalin oder Toluol wurden die gleichen Körper erhalten.

[1]) Dies. Journ. [2] **116**, 195 (1927).

α-Phenyl-β-o-chlorbenzyliden-hydrazin-α-carbonsäurechlorid,

$$C_6H_5N{-}N{=}CHC_6H_4Cl$$
$$\quad\quad\quad

Der Harnstoff ist nicht in Wasser und Alkalien, mäßig in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol, leichter in heißem Benzol löslich.

α-Phenyl-β-o-chlorbenzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid,

$$C_6H_5N(CON_3)-N=CHC_6H_4Cl$$

Die Lösung von 146,5 g (500 M.M.) α-Phenyl-β-o-chlorbenzyliden-hydrazin-α-carbonsäurechlorid in 600 ccm Methylalkohol wurde mit 65 g (1000 M.M.) Natriumazid 10 Stunden bei Siedehitze verrührt. Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht. Das sich beim Erkalten und weiter beim Einengen der benzolischen Lösungen ausscheidende Azid stellte nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine Blättchen dar, die bei 160° unter lebhafter Gasentwicklung und Orangegelbfärbung schmelzen. Ausbeute: 148 g (495 M.M.).

0,1880 g gaben 39,40 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_5Cl$:		Gefunden:
N	23,37	23,45 %

Das Azid ist nicht in Wasser, mäßig in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Verkochung des α-Phenyl-β-o-chlorbenzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazids

60 g (200 M.M.) des Azids wurden in 200 ccm trockenem Xylol am Rückflußkühler erhitzt, wobei schon vor beginnendem Sieden stürmische Gasentwicklung eintrat, die in wenigen Minuten beendet war und rund 5000 ccm Stickstoff bei 17° und 740 mm (200 M.M.) ergab.

Die zum Teil schon in der Wärme gebildete Ausscheidung wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und mit Natronlauge behandelt. Das alkalische Filtrat lieferte mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert eine weiße Fällung, die abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 193°. Ausbeute: 16,9 g (62 M.M.).

0,1442 g gaben 0,3268 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,1157 g „ 16,05 ccm N bei 19° und 750 ccm.
a) 0,1065 g „ 0,0549 g AgCl.
b) 0,1988 g „ 0,1075 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_3Cl$:		Gefunden:
C	61,87	61,82 %
H	3,68	3,89 „
N	15,46	15,65 „
Cl	13,07	a) 12,75 b) 13,37 %

Kaum in heißem Wasser, leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Der Körper löst sich, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, in kaustischen und kohlensauren Alkalien und in Ammoniak. Die alkalische Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Weitere Mengen des Körpers vom Schmp. 193° wurden aus dem beim Eindampfen der xylolischen Verkochungslösung verbleibenden Rückstand durch Behandeln mit Alkali und Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnen.

Beim Umkrystallisieren des beim Ansäuern der alkalischen Lösung der ersten Ausscheidung aus Xylol gewonnenen Produktes mit Benzol konnten verschiedentlich kleine Mengen ungelöst bleibender Cyanursäure festgestellt werden, die in ammoniakalischer Lösung mit verdünnter ammoniakalischer Kupfervitriollösung in der Wärme den charakteristischen amethystfarbenen Niederschlag gab.

Eine Entscheidung, ob o-Chlorbenzyliden-amino-1-indazolon oder Phenyl-2-oxy-4-chlorphenyl-5-osotriazol vorliegt, ist auch hier noch nicht zu treffen. Alle Versuche, durch Abspaltung von o-Chlorbenzaldehyd Amino-1-indazolon zu erhalten, schlugen fehl.

Neben dem bei 193° schmelzenden, alkalilöslichen Körper konnte bei der Verkochung von α-Phenyl-β-o-chlorbenzylidenhydrazin-α-carbonsäureazid in Xylol ein alkaliunlösliches Produkt herausgearbeitet werden, das, aus Xylol oder Eisessig umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 240° darstellte. Ausbeute bei Verkochung von 60 g α-Phenyl-β-o-chlorbenzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid: etwa 15 g.

Die eingehende Untersuchung steht noch aus.

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der II. Universität Moskau (Prof. Dr. S. S. Nametkin)

Über das Nitril der Thiodipropionsäure

Von

Wssewolod Nekrassow

(Eingegangen am 15. August 1927)

Obwohl eine ganze Reihe von Thiodicarbonsäuren bekannt ist, sind ihre Nitrile — die Dicyan-dialkylsulfide — noch wenig erforscht. Ihre unmittelbare Herstellung durch Einwirkung von Salzen der Cyanwasserstoffsäure auf halogensubstituierte Dialkylsulfide ist bei weitem nicht immer möglich.

Durch Einwirkung von KCN auf γ,γ'-Dichlor-dipropyl-sulfid erhielt Bennett[1]) das Nitril der Thio-dibuttersäure; er stellte es jedoch nicht rein dar, sondern verseifte es gleich weiter zu Thio-dibuttersäure und identifizierte diese. Niedrig molekulare Chlor-alkyl-sulfide geben diese Reaktion nicht so leicht. Davies[2]) fand, als er die Einwirkung von KCN auf β,β'-Dichlor-diäthyl-sulfid untersuchte, daß die Reaktion nur unter großen Schwierigkeiten vor sich geht und auf komplizierte Weise schließlich zum Endprodukt, dem Dinitril der Äthylen-bis-äthylsulfid-ω,ω'-dicarbonsäure führt:

$$(-CH_2-S-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN)_2$$

Die Ausbeute ist in diesem Falle ziemlich unbefriedigend. Das erste Glied dieser homologen Reihe — das Dicyan-dimethyl-sulfid — kann ebenfalls nicht durch Einwirkung von KCN auf das entsprechende Chlorid erhalten werden. Steinkopf[3]) stellte es dar durch Einwirkung von Chlor-acetonitril auf Kaliumsulfid in ätherischer Lösung.

---

[1]) Bennet Hook, Journ. Chem. Soc. London **127**, 2671 (1925).
[2]) Davies, Journ. Chem. Soc. London **117**, 297 (1920).
[3]) Steinkopf, Ber. **53**, 1007 (1920).

Um das noch nicht bekannte β,β'-Dicyan-diäthyl-sulfid zu erhalten, ließ ich β-Chlor-propionitril auf Natriumsulfid einwirken. In diesem Falle geht die Reaktion nicht in ätherischer Lösung vor sich, verläuft jedoch recht energisch in Äther + Alkohol. Das mit guter Ausbeute erhaltene β,β'-Dicyan-diäthyl-sulfid, $S(CH_2.CH_2.CN)_2$, ist ziemlich beständig; es wird durch heißes Wasser nicht verseift und krystallisiert daraus gut. Konzentrierte Salzsäure verseift es beim Kochen quantitativ zu β,β'-Thiodipropionsäure, $S(CH_2.CH_2.COOH)_2$.

Beschreibung der Versuche

β-Chlor-propionitril, $Cl.CH_2.CH_2.CN$

Wird erhalten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Äthylencyanhydrin in Chloroformlösung[1]) unter Kühlung bei 0°. Nach fraktionierter Vakuumdestillation hat das Reinprodukt den Sdp. 170—172° bei Atmosphärendruck.

β,β'-Dicyan-diäthyl-sulfid, $S(CH_2.CH_2.CN)_2$

Zur Lösung von 24 g β-Chlor-propionitril in 30—40 ccm absolutem Äther fügt man 11 g wasserfreies Natriumsulfid. Bei Zugabe von 30 ccm Methylalkohol beginnt die Reaktion ziemlich energisch vor sich zu gehen und wird durch Kühlung gemäßigt. Nach 4 stündigem Kochen am Rückflußkühler wird die Mischung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert; der Rückstand stellt ein bräunliches Öl dar (17 g). Im Exsiccator scheiden sich weiße Krystalle aus (6 g). Das abgetrennte Öl wird in heißem Wasser gelöst; beim Abkühlen scheiden sich noch 6 g Krystalle aus. Aus der Mutterlauge kann man auch noch etwa 2 g des Produktes gewinnen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird das Nitril in Form von weißen geruchlosen Nadeln erhalten. Schmp. 24—25°.

0,4961 g gaben (verseift mit HCl und NH_3, nach Kjeldahl bestimmt) 0,0931 g N.

Berechnet für $C_6H_8N_2S$:		Gefunden:
N	20,00	19,85 %

---

[1]) Shapman, Stephen, Journ. Chem Soc. London **127**, 888 (1925).

β,β'-Thiodipropionsäure, $S(CH_2.CH_2.COOH)_2$

2 g Nitril werden durch 10 ccm konzentrierte HCl in der Siedehitze verseift. Die Säure scheidet sich in Krystallen aus (etwa 2 g). Nach dreimaliger Umkrystallisation aus Wasser schmilzt das Produkt bei 129—130° [Lovén[1]) gibt 128° an].

0,5154 g wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mittels Lauge und Phenolphthalein titriert.

10 ccm Lösung verbrauchten: I. 11,7; II. 11,75 ccm n/10-NaOH.

$C_6H_{10}O_4S$. Berechnet: 11,6 ccm n/10-NaOH.

---

[1]) Lovén, Ber. **29**, 1137 (1896).

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. IV

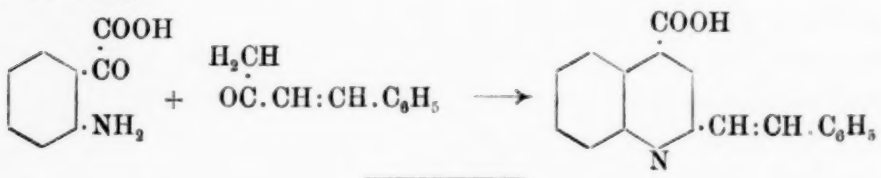
Synthese substituierter 2-Styryl-chinolin-4-carbonsäuren

Von

Hanns John

(Eingegangen am 29. August 1927)

Oben genannte Säuren wurden als Ausgangsstoffe für später zu veröffentlichende Untersuchungen benötigt. Die Darstellungsmethode bildet eine weitere Verallgemeinerung der P. Friedländer'schen Chinolinsynthese.[1]) Bei Anwendung von Isatin und Benzalaceton verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Fritz Kahl**)

2-Styryl-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin werden in 19,5 g frisch bereiteter 33prozent. Kalilauge unter Erwärmen gelöst, 3,9 g Benzalaceton[2]) zugefügt und hierauf die Mischung 8 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt.

---

[1]) Vgl. u. a. Ber. **16**, 1833 (1883); W. Pfitzinger, dies. Journ. [2] **56**, 283 (1897); D.R.P. 287304 (Chem. Zentralbl. **1915**, II, 933).

[2]) D. Vorländer, Ann. Chem. **294**, 275 (1896); H. John u. Fr. Noziczka, dies. Journ. [2] **111**, 70 (1925).

Dann wird der Inhalt des Kolbens mit Wasser herausgespült, wobei sich eine zähe, harzartige Masse abscheidet, die Flüssigkeit 10 Minuten im Sieden erhalten, heiß filtriert, die feste Substanz in das Gefäß zurückgebracht und mit Wasser, dessen erste Portionen mit Lauge schwach alkalisch gemacht sind, so lange — hierzu gebraucht man etwa 500 ccm — ausgekocht, bis eine Probe des Filtrats mit Essigsäure — selbst nach längerem Stehen — keine Fällung mehr gibt. Das auf einem Filter gesammelte Harz wiegt nach Trocknen bei 40° bis zur Gewichtskonstanz 2,8 g. Die gesamte alkalische Lösung wird auf 200 ccm eingeengt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert und in der Kälte mit 2/n-Essigsäure angesäuert. Nach 12-stündigem Stehen im Kühlschrank wird die ausgefallene Substanz auf einer Nutsche gesammelt, mit kaltem Wasser essigsäurefrei gewaschen und bei 110° getrocknet. Sie wiegt dann 1,4 g. Aus der Mutterlauge kann das nicht in Reaktion getretene Isatin wiedergewonnen werden. Die Rohsäure wird in 100 ccm einer 0,5 prozent. Sodalösung gelöst, die Lösung filtriert, abgekühlt und mit Essigsäure neutralisiert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° hat das auf diese Weise umgefällte, bei 286° schmelzende Produkt ein Gewicht von 1,3 g. Aus 200 ccm Eisessig schöne gelbe Nadeln. Schmp. 294 bis 295° unter Zers.

0,1914 g gaben 8,7 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	5,09	5,18 %

0,259 g verbrauchten 9,35 ccm n/10-NaOH. Ber. 9,4 ccm.

Die 2-Styryl-chinolin-4-carbonsäure wurde bereits von O. Doebner und J. Peters[1]) einerseits aus Anilin, Zimtaldehyd und Brenztraubensäure in einer Ausbeute von 6,5%, andererseits durch Kondensation von 2-Methyl-chinolin-4-carbonsäure mit Benzaldehyd erhalten und beschrieben.

Der 2-Styryl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester krystallisiert aus Benzin in weißen, meist sternförmig angeordneten Nadeln, die bei 76° schmelzen.

0,1302 g gaben 5,44 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	4,62	4,77 %

Die 2-(Phenyl-äthan)-chinolin-4-carbonsäure — erhalten durch Reduktion der 2-Styryl-chinolin-4-carbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (D. 2,0) und rotem Phosphor in Eisessig — kommt aus Alkohol in breiten, gut ausgebildeten farblosen Platten. Schmp. 219—220°.

0,1855 g gaben 8,15 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,05	5,07 %

0,303 g verbrauchten 10,90 ccm n/10-NaOH. Ber. 10,94 ccm.

[1]) Ber. **22**, 3007 (1889).

Die Substanz löst sich schwer in Wasser und Äther, leichter in etwa 60 Teilen siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Li-, Mg-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Cd-, Ba-, U-Salz: in Wasser löslich. Fe-, Ag-, Pb-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Hg-Salz: meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte, Bi-Salz: breite, kurze Nadeln.

Die nachfolgenden Versuche wurden analog der Darstellung der 2-Styryl-chinolin-4-carbonsäure durchgeführt. — Die Menge der Kalilauge betrug in allen Fällen das Fünffache des angewandten Gewichtes Keton.

2-Styryl-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure

4,4 g 5-Methyl-isatin[1]) und 4 g Benzalaceton: 2,8 g Harz und 3,6 g Säure. Schmp. 271°. Zers. bei 278°. Aus 100 ccm Eisessig oder 500 ccm 96 prozent. Alkohol hellgelbe, bei 285—287° schmelzende Nadeln.

0,1877 g gaben 7,72 ccm N bei 21° und 747 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	4,84	4,68 %

0,280 g verbrauchten 9,75 ccm n/10-NaOH. Ber. 9,69 ccm.

Die 2-Styryl-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure ist unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Li-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Cu-, Zn-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: krystallinische Niederschläge. Mg-, Ni-, Co-, Sr-, Ag-, Cd-Salz: Nadeln. Ba-Salz: oft zu Drusen vereinigte kurze Stäbchen.

2-Styryl-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure

5 g 5-Chlor-isatin[2]) und 4 g Benzalaceton: 2,8 g Harz und 2,6 g bei 240° schmelzende Säure. Aus 250 ccm absolutem Alkohol hellgelbe Stäbchen. Schmp. 242—243°.

0,1922 g gaben 7,63 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2NCl$:		Gefunden:
N	4,53	4,43 %

Die 2-Styryl-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem

[1]) P. J. Meyer, Ber. **16**, 2261 (1883).
[2]) Kalle u. Co., D.R.P. 206537.

Alkohol und Benzol, löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

Li-Salz: in Wasser löslich. Mg-, Al-, Ca-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Ag-, Cd-, Hg-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. V-, Sr-, Ba-Salz: feine, oft zu Drusen vereinigte Nadeln. Bi-Salz: gut ausgebildete Stäbchen.

2-Styryl-6-brom-chinolin-4-carbonsäure

6,2 g 5-Brom-isatin und 4 g Benzalaceton: 1,8 g Harz und 5,8 g bei 245—252° schmelzende Säure. Aus 600 ccm Benzol gelbe, linsenförmige Blättchen. Schmp. 281—283°. Nochmalige Umkrystallisation aus 300 ccm Eisessig ergibt sehr regelmäßig ausgebildete, gelbe Nadeln. Schmp. 287°.

0,1897 g gaben 6,5 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2NBr$:		Gefunden:
N	3,95	3,89 %

0,487 g verbrauchten 13,70 ccm n/10-NaOH. Ber. 13,75 ccm.

Die 2-Styryl-6-brom-chinolin-4-carbonsäure ist schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Benzol, löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol und siedendem Eisessig.

Li-, Mg-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge.

2-Styryl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure

3,7 g 5-Jod-isatin[1]) und 2 g Benzalaceton: 2 g Harz und 2,2 g bei 280° schmelzende, bei 285—287° sich zersetzende Säure. Aus 300 ccm Eisessig würfelförmige Krystalle. Schmp. 295—296° unter Zers.

0,1968 g gaben 6,30 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2NJ$:		Gefunden:
N	3,49	3,63 %

0,3946 g verbrauchten 9,93 ccm n/10-NaOH. Ber. 9,84 ccm.

Die 2-Styryl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser und Äther, Benzol und kaltem, leichter in etwa 300 Teilen heißem Alkohol.

---

[1]) W. Borsche, H. Weussmann u. A. Fritsche, Ber. 57, 1770 (1924).

Li-Salz: in Wasser löslich. Mg-Salz: aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen. Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: undeutlich ausgebildete Krystalle.

2-Styryl-6,8-dibrom-chinolin-4-carbonsäure

6,2 g 5,7-Dibrom-isatin und 3 g Benzalaceton: 2,7 g Harz und 3,8 g bei 225° unter Zers. schmelzende Säure. Umkrystallisation erst aus 600 ccm Benzol, dann aus 100 ccm absolutem Alkohol liefert gelbe Krystalle. Schmp. 238—240°.

0,2055 g gaben 6,05 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2NBr_2$:		Gefunden:
N	3,23	3,35 %

0,295 g verbrauchten 6,85 ccm n/10-NaOH. Ber. 6,81 ccm.

Die 2-Styryl-6,8-dibrom-chinolin-4-carbonsäure ist sehr schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Benzol, leichter in heißem Eisessig und siedendem Alkohol.

Mg-, Al-, Ca-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Hg-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Li-, V-, Ba-, Pb-Salz: gut ausgebildete Nadeln. Bi-Salz: kurze, oft zu Drusen vereinigte Stäbchen.

2-Styryl-5-chlor-6-brom-chinolin-4-carbonsäure

3,6 g 4-Chlor-5-brom-isatin[1]) und 2 g Benzalaceton: 1,2 g Harz und 1,4 g unter Zers. bei 271—272° schmelzende Säure. Aus 300 ccm Eisessig kleine gelbbraune Krystalle. Schmp. 279°.

0,1483 g gaben 5,12 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2NClBr$:		Gefunden:
N	3,61	3,85 %

Die 2-Styryl-5-chlor-6-brom-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und kaltem, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Nitrobenzol.

Li-Salz: in Wasser löslich. Mg-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Bi-Salz: gut ausgebildete, kurze Stäbchen.

[1]) E. Grandmougin u. P. Seyder, Ber. 47, 2367 (1914).

2-(4-Methyl-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 4,4 g p-Toluylidenaceton[1]): 3,8 g Harz und 1,3 g bei 268° unter Zers. schmelzende Säure. Aus 200 ccm Eisessig gelbe Nadeln. Schmp. 271—272°.

0,1352 g gaben 5,62 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	4,84	4,75 %

0,408 g verbrauchten 13,9 ccm n/10-NaOH. Ber. 14,1 ccm.

Die 2-(4-Methyl-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, leicht in heißem, und in siedendem Eisessig.

Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Li-, Al-, Ni-Salz: meist zu Drusen, Mg-Salz: zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Bi-Salz: kurze, oft zu Drusen vereinigte Stäbchen.

2-(4-Chlor-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 4,9 g 4-Chlor-benzalaceton[2]): 2,4 g Harz und 0,55 g über 300° schmelzende Säure. Aus 200 ccm Eisessig schwach gelbe Nadeln. Schmp. über 300°.

0,1066 g gaben 4,31 ccm N bei 23° und 741 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2NCl$:		Gefunden:
N	4,53	4,55 %

0,322 g verbrauchten 10,35 ccm n/10-KOH. Ber. 10,4 ccm.

Die 2-(4-Chlor-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Benzol, löslich in heißem Alkohol und siedendem Eisessig.

Li-Salz: in Wasser löslich. Mg-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge.

2-(4-Dimethylamino-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 5,1 g p-Dimethylamino-benzalaceton[3]): 2 g Harz und 3,0 g bei 257° schmelzende, bei 260° sich zer-

[1]) V. Hanzlík u. Al. Bianchi, Ber. **32**, 2282 (1899).
[2]) R. v. Walter u. W. Raetze, dies. Journ. [2] **65**, 279 (1902).
[3]) H. Rupe u. O. Siebel, Z. f. Farbenindustrie **1905**, 303.

setzende Säure. Aus 250 ccm Eisessig rotviolette Nadeln. Schmp. 260—261°.

0,1032 g gaben 7,68 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,80	8,48 %

Die 2-(4-Dimethylamino-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist unlöslich in Äther, wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, leichter (in etwa 170 Teilen) siedendem Alkohol, löslich in heißem Eisessig.

Fe-, Ni-, Zn-, Ag-, Ba-, Hg-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Li-, Mg-, Al-, V-, Cr-, Mn-, Co-, Cu-, Sr-, Cd-, Pb-, Bi-Salz: meist zu Drusen, Ca-Salz: zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln.

2-(2-Oxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 4,4 g Methyl-o-cumarketon[1]): 2,8 g über 300° schmelzende Säure. Aus 400 ccm Nitrobenzol kleine Krystalle. Schmp. über 300°.

0,2012 g gaben 8,31 ccm N bei 23° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3N$:		Gefunden:
N	4,81	4,63 %

Die 2-(2-Oxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig mit roter Farbe und in Nitrobenzol.

Li-, Mg-, Ca-, Mn-, Ba-Salz: in Wasser löslich. Al-, V-, Cr-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Sr-, Ag-, Cd-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Zn-Salz: oft zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Bi-Salz: kurze stäbchenförmige Krystalle. Die gelbe Lösung der Säure in Wasser wird auf Zusatz von Eisenchlorid rot.

2-(4-Methoxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 4,8 g Anisal-aceton[2]): 3,2 g Harz und 1,2 g bei 279—280° unter Zers. schmelzende Säure. Aus 200 ccm Eisessig feine gelbe Nadeln. Schmp. 285°.

0,1743 g gaben 6,82 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
N	4,59	4,44 %

0,317 g verbrauchten 10,6 ccm n/10-NaOH. Ber. 10,4 ccm.

[1]) C. Harries, Ber. **24**, 3180 (1881).

[2]) A. Bayer u. V. Villiger, Ber. **35**, 1191 (1902).

Die 2-(4-Methoxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol und siedendem Benzol, löslich in heißem Eisessig.

Li-, Mg-, Ba-, Pb-Salz: in Wasser löslich. Al-, V-, Cr-, Mn-, Ni-, Cu-, Zn-, Ag-, Hg-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Ca-, Fe-, Co-, Sr-, Cd-Salz: meist gut ausgebildete Nadeln. Bi-Salz: stäbchenförmige Krystalle.

2-(3,4-Dioxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

2 g Isatin und 2,4 g 3,4-Dioxy-styryl-methylketon[1]: 0,35 g über 300° schmelzende, dunkelgefärbte, kohlenartige Säure.

0,2236 g gaben 9,13 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
N	4,56	4,63 %

Die 2-(3,4-Dioxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol.

Li-Salz: in Wasser löslich. Mg-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Pb-, U-Salz: meist dunkelgefärbte Niederschläge. Hg-Salz: lanzettförmige Nadeln. Bi-Salz: kurze Stäbchen. Die braune Lösung der Substanz in Wasser wird auf Zusatz von Eisenchlorid braungelb. Die rotbraune alkoholische Lösung wird beim gleichen Vorgang rotorange.

2-(3-Methoxy-4-oxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 5,2 g 3-Methoxy-4-oxy-styryl-methylketon[2]: 5,1 g bei 276° schmelzende Säure. Aus 200 ccm Nitrobenzol kurze, zu Drusen vereinigte braunrote Nadeln. Schmp. 282—283°.

0,1354 g gaben 5,08 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
N	4,36	4,28 %

Die 2-(3-Methoxy-4-oxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer

[1]) L. Kletz Pearson, Pharm. Journ. **1919**, 79; Chem. Zentralbl. 1919, III, 936.

[2]) C. Harries, a. a. O.

löslich in Alkohol und Benzol, löslich in etwa 80 Teilen siedendem Eisessig und Nitrobenzol.

Li-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-Salz: in Wasser mit roter Farbe löslich. Mn-, Fe-, Zn-, Ag-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. V-Salz: feine kurze Nadeln. Al-, Cr-, Ni-, Co-, Cu-, Cd-Salz: oft zu kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln. Die orangegelbe Lösung der Substanz in Wasser wird auf Zusatz von Eisenchlorid kirschrot.

2-(3,4-Dimethoxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 5,6 g 3,4-Dimethoxy-styryl-methylketon[1]): 4,4 g Harz und 1,4 g bei 245° unter Zers. schmelzende Säure. Aus 100 ccm Eisessig oder 700 ccm absolutem Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 253—254°.

0,1866 g gaben 7,29 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4N$:		Gefunden:
N	4,18	4,37 %

Die 2-(3,4-Dimethoxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Benzol.

Li-, Mg-, Ca-, Sr-Salz: in Wasser löslich. Cr-, Mn-, Fe-, Zn-, Ag-, Ba-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Al-, V-, Ni-, Co-, Cd-Salz: Nadeln. Cu-Salz: lange, dünne, an den Enden quastenförmig verbreiterte Stäbchen.

2-(3,4-Methylendioxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure

4 g Isatin und 5,2 g 3,4-Methylendioxy-styryl-methylketon[1]): 3,2 g Harz und 3,9 g bei 259° schmelzende, bei 261 bis 262° sich zersetzende Säure. Aus 500 ccm Eisessig lange gelbe Nadeln. Schmp. 270—271°.

0,1389 g gaben 5,48 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
N	4,40	4,51 %

0,217 g verbrauchten 6,90 ccm n/10-NaOH. Ber. 6,82 ccm.

Die 2-(3,4-Methylendioxy-styryl)-chinolin-4-carbonsäure ist sehr schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol, leichter in (etwa 600 Teilen) siedendem Alkohol und Benzol.

---

[1]) A. Kaufmann u. R. Radosevič, Ber. 49, 678 (1916).

Li-Salz: in Wasser löslich. Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Ag-, Cd-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Mg-, Sr-, Ba-Salz: oft zu Drusen vereinigte Nadeln. Bi-Salz: kurze, an den Enden schwalbenschwanzartig verbreiterte Stäbchen.

2-(4-Dimethylamino-styryl)-6-brom-chinolin-4-carbonsäure

4 g 5-Brom-isatin und 3,3 g p-Dimethylamino-benzalaceton[1]: 1 g Harz und 3,1 g bei 234—235° schmelzende Säure. Aus 400 ccm Nitrobenzol kleine rotbraune Krystalle. Schmp. 264—265°.

0,0878 g gaben 5,27 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_2Br$:		Gefunden:
N	7,05	6,86 %

Die 2-(4-Dimethylamino-styryl)-6-brom-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig mit violetter Farbe.

Li-, Mg-, Al-, Ca-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, Bi-, U-Salz: undeutlich krystallisierte, meist dunkel gefärbte Niederschläge.

2-(3,4-Methylendioxy-styryl)-6-brom-chinolin-4-carbonsäure

4 g 5-Brom-isatin und 3,4 g 3,4-Methylendioxy-styryl-methylketon[2]: 1,9 g Harz und 2,4 g über 300° schmelzende Säure. Aus 500 ccm Eisessig gelbe, meist zu Sternen vereinigte Nadeln. Schmp. über 305°.

0,2080 g gaben 6,29 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{12}O_4NBr$:		Gefunden:
N	3,52	3,43 %

0,213 g verbrauchten 5,40 ccm n/10-NaOH. Ber. 5,36 ccm.

Die 2-(3,4-Methylendioxy-styryl)-6-brom-chinolin-4-carbonsäure ist fast unlöslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in Nitrobenzol.

---

[1]) H. Rupe u. O. Siebel, a. a. O.

[2]) A. Kaufmann u. R. Radosevič, a. a. O.

Mg-, Al-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Sr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Li-, Ca-Salz: meist zu Drusen vereinigte Nadeln. Bi-Salz: an den Enden verbreiterte Stäbchen.

Die Kondensation von Nitro-isatin mit Benzalaceton und von Isatin mit m- und p-Nitro-benzalaceton mit 6-Nitro-piperonyliden-aceton ergab unter den vorläufig angewandten Bedingungen in geringer Ausbeute alkalilösliche Produkte, die bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnten.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G. in Miltitz bei Leipzig

Zur Kenntnis der Riechstoffe des Bibergeils (Castoreum)

Von

Heinrich Walbaum und **Anton Rosenthal**

(Eingegangen am 30. August 1927)

Von den in der Natur verbreiteten tierischen Gerüchen finden Ambra, Moschus, Zibet und Bibergeil in der Parfümeriekunst von alters her Verwendung und haben dort ungeachtet ihres hohen Preises und der Fortschritte in der Herstellung synthetischer Riechstoffe ihren Platz behauptet.

Von den Riechstoffen der Ambra ist noch nichts bekannt. Als Träger des charakteristischen Moschusgeruches wurde im Jahre 1906 ein Keton, das Muscon[1]), isoliert und als ein gesättigtes Molekül $C_{16}H_{30}O$ erkannt. Aus dem Zibet ist Skatol[2]) und später ein dem Muscon ebenfalls ähnlich riechendes Keton[3]), das Zibeton $C_{17}H_{30}O$, abgeschieden worden.

Die chemische Konstitution dieser wichtigen Ketone ist durch die Untersuchungen Ruzickas[4]) und seiner Mitarbeiter neuerdings aufgeklärt worden.

Von den Riechstoffen des Bibergeils wußte man bis zum Beginn unserer Arbeit sehr wenig.

Brandes[5]) hat aus Castoreum durch Wasserdampfdestillation 2% eines Öles erhalten. Ferner hat er Benzoesäure nachgewiesen. Fr. Wöhler[6]) gewann aus Castoreum ein

---

[1]) H. Walbaum, Das natürliche Moschusaroma. Dies. Journ. [2] 73, 488 (1906); **113**, 166 (1926).

[2]) H. Walbaum, Ber. **33**, 1903 (1900).

[3]) Erwin Sack, Chem.-Ztg. **39**, 538 (1915).

[4]) L. Ruzicka, Helvetica IX, 246, 262, 715 (1926).

[5]) Brandes, Archiv **16**, 281 (1826).

[6]) Fr. Wöhler, Ann. Chem. **67**, 360 (1848).

Destillat, worin er Carbolsäure auffand, während der wäßrige Auszug Benzoesäure, Salicin und Spuren Salicylsäure enthielt.

Unter den gefundenen Substanzen würde als Riechstoff nur Carbolsäure in Betracht kommen.

Wir haben versucht, weitere riechende Bestandteile aus Castoreum zu isolieren und möchten einige Ergebnisse der Arbeit mitteilen.

Wenn die trockenen, zerschnittenen Castoreumbeutel[1]) wiederholt mit 96 prozent. Alkohol ausgekocht werden, bleiben nach dem Abdestillieren des Alkohols als Extrakt etwa 700 bis 800 g von 1000 g des angewendeten Bibergeils in Form einer braunen, zähflüssigen, teils harzigen Masse zurück, die außer den mit dem Alkohol abdestillierten, leicht flüchtigen, hauptsächlich nach Ammoniak riechenden Anteilen alle Riechstoffe des Bibergeils enthält.

Durch Ausdestillieren dieses Extraktes mit Wasserdampf unter Zusatz von Kochsalz gewannen wir ein Wasser, in dem sich der größte Teil des Castoreumöles in Lösung befand.

Das Destillat wurde daher mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug nach dem Eindampfen mit 4 prozent. Kalilauge zur Entfernung von Säuren und Phenolen ausgewaschen.

Das auf diese Weise aus 4,810 kg Castoreum erhaltene Öl zerfiel beim Destillieren im Vakuum, 4 mm, in folgende Fraktionen:

I.	78— 84°	0,5 g
II.	84— 94°	7 g
III.	94— 98°	20,7 g
IV.	98—107°	21 g
V.	107—130°	11 g
VI.	130—165°	5 g
VII.	165—180°	2,5 g
	Rückstand	10,5 g

Die ersten drei Fraktionen hatten einen Geruch nach organischen Basen und wurden mit 10 prozent. Schwefelsäure ausgeschüttelt, um basische Bestandteile zu entfernen.

Nach dieser Behandlung destillierten bei 3,5 mm bei noch einmal wiederholtem Fraktionieren des gesamten Öles 15,8 g

[1]) Zu unserer Untersuchung diente die Handelsware kanadischer Herkunft.

von 65—81° und 35,8 g von 81—100°. Eine einheitliche Verbindung ließ sich nicht abscheiden.

Acetophenon

Die Fraktion 65—81° (3,5 mm) gab, in bekannter Weise mit Semicarbazid behandelt, reichliche Mengen eines festen Semicarbazons, während die höher siedenden Fraktionen nur Spuren davon lieferten. Der Schmelzpunkt des durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigten Semicarbazons lag bei 197—198°. Eine Mischung der Krystalle mit Acetophenonsemicarbazon zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

3,918 mg Semicarbazon gaben 0,798 ccm N bei 20,6° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	23,72	23,59 %

Beim Erhitzen des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure tritt deutlicher Geruch nach Acetophenon auf.

Benzylalkohol, l-Borneol

Nach Entfernung des Acetophenons mittels Semicarbazid erhielten wir 10 g einer Fraktion 71—78°, 10 mm, die deutlich nach Borneol roch; $\alpha_D = -3° 25'$.

Aus dieser Fraktion wurden alkoholische Bestandteile durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbade als saure Phthalester isoliert.

Die Verseifung der Ester lieferte sodann 4 g eines nach Borneol riechenden Öles, das aber nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigte.

Um etwa vorhandene primäre Alkohole von dem Borneol zu trennen, wurden die 4 g Öl mit gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium verrieben. Nach dem Auswaschen des erstarrten Breis mit Petroläther wnrde die feste Chlorcalciumverbindung durch Schütteln mit Wasser zerlegt. Wir erhielten etwa 1 g eines flüssigen Alkohols, der mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt des Benzylphenylurethans, 77—78°, bildete. Die Schmelzprobe des so erhaltenen Urethans mit Benzylphenylurethan zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

4,203 mg Urethan gaben 0,224 ccm N bei 17,2° und 739 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	6,17	6,09 %

Der zum Auswaschen der Chlorcalcium–Benzylalkohol-Verbindung verwendete Petroläther enthielt Borneol, etwa 1,5 g. Da die Menge zur krystallinischen Abscheidung des Borneols nicht ausreichte, mußte versucht werden, einen indirekten Beweis für die Gegenwart des Borneols zu liefern.

Wir oxydierten das Borneol mit einer Kaliumpermanganatlösung zu Campher, der mit Wasserdampf abdestilliert und mittels Semicarbazid in das Camphersemicarbazon vom Schmp. 238° übergeführt wurde.

Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde durch Beimengung von Camphersemicarbazon anderer Herkunft nicht verändert.

Der außer dem Borneol in dem zur Oxydation verwendeten Öl vorhandene Benzylalkohol gab Benzoesäure, Schmp. 121°.

Phenole

Aus den durch Ausschütteln des Castoreumöles mit Kalilauge erhaltenen Flüssigkeiten wurden die Phenole durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgezogen und im Vakuum (3,5 mm) fraktioniert.

I.	62—73°	3,3 g
II.	73—82°	7,2 g
III.	82—85°	15,9 g
IV.	85—87°	7,5 g

Fraktion I 1,5 g, Sdp. 191—192° bei mittlerem Barometerstand, mit Dimethylsulfat und Natronlauge methyliert und dann mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert, gab eine Säure, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 98—99° schmolz. Reine, zum Vergleich dargestellte o-Methoxybenzoesäure hatte den Schmp. 100—101°. Die Schmelzprobe beider Säuren gab keine Depression. Die Fraktion I der Phenole besteht somit aus einem Phenol, in dem sich eine Seitenkette zur Hydroxylgruppe in Orthostellung befindet, vielleicht o-Kresol oder o-Äthylphenol. Die Hauptmenge der durch wiederholtes Fraktionieren gereinigten Phenole hatte einen nicht unangenehmen,

an Kresol und Guajacol erinnernden Geruch und folgende physikalische Konstanten:

Sdp. 86° bei 4 mm; $d_{15°} = 1{,}0408$; $n_{D_{20°}} = 1{,}53037$; $\alpha_D = \pm 0°$.

I. 0,1954 g gaben 0,5391 g CO_2 und 0,1458 g H_2O.
II. 0,1911 g „ 0,5235 g CO_2 „ 0,1382 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	74,97	75,27	74,74 %
H	8,39	8,35	8,09 „

Die Untersuchung nach Zeisel deutete auf das Vorhandensein einer Methoxylgruppe in dem Phenol hin. Um die Frage zu entscheiden, ob für das in der Äthergruppe vorhandene Radikal ein Methyl oder ein höheres Alkyl in Betracht kommt, wurde das beim Erhitzen des Phenols mit Jodwasserstoffsäure sich bildende Jodalkyl in eine Dimethylanilin enthaltende Vorlage übergeführt.

Nach Verlauf einiger Stunden hatten sich Krystalle abgesetzt, die, mit Chloroform ausgewaschen, beim Schmelzen das gleiche Verhalten wie besonders hergestelltes Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid zeigten. Die weißen Krystalle sublimieren in der Nähe des Schmelzpunktes, so daß dieser nur im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmbar ist. Der Schmelzpunkt lag bei beiden Präparaten bei 204°. Die Schmelzprobe des Gemisches zeigte keine Depression.

Jodbestimmung des aus dem Phenol erhaltenen Trimethyl-phenyl-ammoniumjodids nach Carius.

0,0593 g gaben 0,0540 g AgJ.

	Berechnet für $C_9H_{14}JN$:	Gefunden:
J	48,25	49,22 %

Beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Kalilauge geht das Phenol in einen im Geruch an p-Kresolmethyläther erinnernden Phenolmethyläther über.

Auf Zusatz von verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu dem Phenoläther wird dieser in der Kälte augenblicklich entfärbt und schließlich beim Erwärmen zu Anissäure oxydiert; Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Säure 178 bis 180°. Die Schmelzprobe mit Anissäure anderer Herkunft zeigte keine Depression. Die Anissäure wurde in ihr Silbersalz übergeführt und dieses aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Analyse des Silbersalzes.

0,1525 g gaben 0,0637 g Ag.

Berechnet für $C_8H_7O_3Ag$:		Gefunden
Ag	41,66	41,77 %

Aus der Bildung der Anissäure ergibt sich die Parastellung der Seitenkette. In dieser Seitenkette wäre unter der von uns zunächst angenommenen Voraussetzung, daß die untersuchte Phenolfraktion eine einheitliche Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ vorstellt, auch die nachgewiesene Methoxylgruppe zu suchen.

Es war jedoch möglich, daß wir in dieser Fraktion ein Gemisch mehrerer, bei der geringen Substanzmenge durch Destillation nicht trennbarer Phenole unter den Händen hatten.

Zur weiteren Prüfung wurde daher aus einem Teil der Fraktion 86° (4 mm) mit α-Naphthylisocyanat das α-Naphthylurethan hergestellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung war unscharf und deutete auf das Vorhandensein zweier Urethane hin. Nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich ein bei 126—127° schmelzendes, in feinen Nadeln krystallisierendes α-Naphthylurethan abscheiden, das bei der Analyse Werte ergab, die einem Äthylphenol–Naphthylurethan zukommen.

I. 5,180 mg gaben 0,233 ccm N bei 21° und 751 mm.
II. 4,547 mg „ 13,040 mg CO_2 und 2,390 mg H_2O.
III. 4,448 mg „ 12,750 mg CO_2 „ 2,230 mg H_2O.
IV. 4,490 mg „ 12,850 mg CO_2 „ 2,390 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2N$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	78,31	—	78,18	78,16	78,05	%
H	5,89	—	5,88	5,62	5,96	„
N	4,81	5,18	—	—	—	„

Zur Bestätigung unseres Befundes stellten wir nach L. Sempotowski[1]) aus Äthylbenzol das p-Äthylphenol dar.

Das auf diese Weise erhaltene p-Äthylphenol gab mit α-Naphthylisocyanat ein α-Naphthylurethan vom Schmp. 128°. Ein Gemenge aus dieser Verbindung mit dem bei 126—127° schmelzenden α-Naphthylurethan aus dem Äthylphenol des Castoreumöles zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

---

[1]) Ber. 22, 2663 (1889).

Der größere Teil der im Castoreumöl aufgefundenen Phenole besteht also aus p-Äthylphenol. Außer diesem Phenol muß man aber noch das Vorhandensein eines oder mehrerer anderer, die Methoxylgruppe enthaltender Phenole annehmen. Nach dem Geruch könnten Guajacol und Kreosol in Betracht kommen.

Die Menge einer beim Umkrystallisieren des α-Naphthylurethans erhaltenen Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkt reichte nicht aus, um diese Frage sicher zu entscheiden.

Säuren

Aus der nach Abtrennung der Phenole mittels Kohlensäure übrig gebliebenen Lösung wurden auf Zusatz von Schwefelsäure die Säuren des Castoreumdestillats ausgefällt.

Die Untersuchung ergab, daß das Säuregemenge hauptsächlich aus Benzoesäure bestand; Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Säure 122°. Die Menge betrug etwa 0,5% vom Castoreum.

Durch den Geruch machte sich auch die Anwesenheit von Fettsäuren bemerklich, während Salicylsäure nicht nachweisbar war.

Zusammenfassung[1])

Aus Castoreum ließen sich 2,1% eines mit Wasserdampf flüchtigen Öles von starkem, charakteristischem Castoreumgeruch gewinnen.

In dem Öl wurden Acetophenon, l-Borneol, Benzylalkohol, p-Äthylphenol, o-Kresol oder o-Äthylphenol? und ein die Methoxylgruppe enthaltendes Phenol (Guajacol oder Kreosol?) aufgefunden.

Ferner waren in dem Destillat aus Castoreum Ammoniak, Spuren organischer Basen sowie Benzoesäure nachweisbar. Acetophenon, Borneol und Benzylalkohol sind als Bestandteile

[1]) Durch unsere vorläufige Mitteilung über die Untersuchung des Castoreumöles, Bericht von Schimmel & Co. 1927, 135, veranlaßt, veröffentlichte A. St. Pfau, Perfumery and Essent. Oil Record Nr. 6, 206 (1927), die Ergebnisse seiner eigenen Arbeiten über denselben Gegenstand. Da er ebenfalls Benzoesäure, Acetophenon, Benzylalkohol und p-Äthylphenol auffand, so ergänzen sich die Angaben der beiden Untersuchungen und bestätigen sich gegenseitig in willkommener Weise.

ätherischer Öle[1]) im Pflanzenreich mehr oder weniger verbreitet, waren aber im Tierreich noch unbekannt.

Ob die nachgewiesenen Phenole schon ursprünglich im Castoreum enthalten sind, ist fraglich; denn da die den erbeuteten Bibern entnommenen Organe zur Konservierung im Rauch brennenden Holzes getrocknet zu werden pflegen, ist es sehr wahrscheinlich, daß die im kanadischen Castoreum enthaltenen Phenole wenigstens zum Teil aus dem Rauch des Brennmaterials stammen.

Wie dem auch sei, jedenfalls sind diese, einen erheblichen Teil des Castoreumöles ausmachenden Phenole für den Geruch der aus dem Castoreum hergestellten Infusionen nicht ohne Bedeutung.

Außer den nachgewiesenen chemischen Verbindungen waren im Castoreumöl noch kleine Mengen sehr kräftig und angenehm riechender Körper vorhanden, mit deren Aufklärung wir noch beschäftigt sind.

---

[1]) Acetophenon ist im Ladanumöl, H. Masson, Compt. rend. 154, 517 (1912), und in dem Öl von Stirlingia latifolia Steud. nachgewiesen. Bull. Imp. Inst. London 21, 318 (1923).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Beiträge zur Kenntnis der Dioxydiphenylsulfone oder Oxysulfobenzide

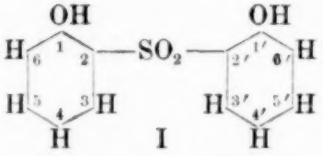
Von

Josef Zehenter und **Erwin Fauser**

(Eingegangen am 5. September 1927)

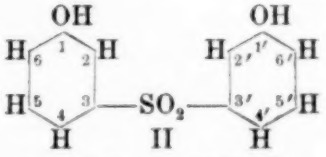
Von den Dioxydiphenylsulfonen, häufig auch als Oxysulfobenzide bezeichnet, welche zur Klasse der aromatischen Oxysulfone gehören, sind bis jetzt die drei möglichen symmetrischen und zwei unsymmetrische beschrieben worden, denen die nachfolgenden Strukturformeln zukommen:

1. Symmetrische Dioxydiphenylsulfone.



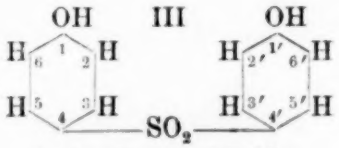
I

2,2′- oder o,o′-Sulfon



II

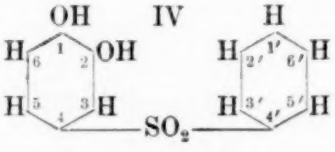
3,3′- oder m,m′-Sulfon



III

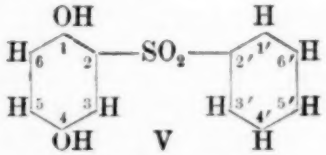
4,4′- oder p,p′-Sulfon

2. Unsymmetrische Dioxydiphenylsulfone.



IV

1,2- oder o-Sulfon



V

1,4- oder p-Sulfon

Am längsten und genauesten bekannt ist das 4,4′-Dioxydiphenylsulfon (III)[1]) (Schmp. 239°), welches sich 1. bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Phenol im Gewichtsverhältnis von 1:2 bildet, 2. aus Phenol auf dem Umwege über das 4,4′-Dioxythiobenzol, Oxydation des Acetylderivats desselben und darauffolgende Verseifung erhalten werden kann, und 3. bei der Einwirkung von Toluoldampf auf p- oder o-Phenolsulfosäure entsteht.

Das 2,2′-Dioxydiphenylsulfon (I)[2]) (Schmp. 164—165°) wird aus dem diacetylierten 2,2′-Dioxydiphenylsulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und nachfolgende Verseifung dargestellt.

Das 3,3′-Dioxydiphenylsulfon (II)[3]) (Schmp. 186° und 179° angegeben) bildet sich durch Oxydation eines zweiten Diacetyldioxythiobenzols und darauffolgende Verseifung; weiter entsteht es aus dem 3,3′-Dinitrosulfobenzid durch Amidierung, Diazotierung und Umkochung.

Unsymmetrische Dioxydiphenylsulfone wurden von Hinsberg[4]) beschrieben; sie entstehen durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure und Kaliumdichromat auf Hydrochinon [1,4-Dioxydiphenylsulfon (V)] und auf Brenzcatechin [1,2-Dioxydiphenylsulfon (IV)].

Bei der Herstellung von 4,4′-Dioxydiphenylsulfon nach Annaheim wurde die Beobachtung gemacht, daß sich aus den Mutterlaugen ein isomeres Sulfon (Schmp. 173—174°) gewinnen läßt, allerdings nur in sehr geringen Mengen. Versuche, dessen Konstitution festzustellen, gelangen nicht mit voller Sicherheit. Auf jeden Fall liegt ein symmetrisches Dioxydiphenylsulfon vor, das in bezug auf den Schmelzpunkt zwischen dem des 2,2′- und 3,3′-Sulfons steht. Sieht man von den Schwankungen im Schmelzpunkte, die erfahrungsgemäß hier

[1]) Glutz, Ann. Chem. **147**, 52 (1868); Annaheim, Ann. Chem. **172**, 28 (1874); Tassinari, Ber., Referat, **20**, 210, 323, 324 (1887); **22**, 330 (1889); **23**, 490 (1890); Hans Meyer, Ann. Chem. **433**, 348 (1923).

[2]) Mauthner, Ber. **39**, 1351 (1906).

[3]) Tassinari, Beilstein Handb., 3. Aufl., II, 913; Martinet u. Haehl, Chem. Zentralbl. **1922**, I, 542; Hefelmann, J. **1885**, 1591; vgl. auch dessen Inaugural-Dissertation, Berlin 1885; Grandmougin, Chem. Zentralbl. **1922**, III, 259.

[4]) Ber. **27**, 3259 (1894); **29**, 2023 (1896); **36**, 112 (1903).

durch recht geringe Beimengungen hervorgerufen werden, ab, so könnte man in erster Linie das fragliche Sulfon als 2,2′-Dioxydiphenylsulfon (I) ansprechen, wofür die analoge Bildungsweise der o-Phenolsulfosäure und ihr leichter Übergang in p-Phenolsulfosäure beim Erhitzen spricht; es liegt auch bei Entstehung der Sulfone die Möglichkeit vor, daß sich zuerst das 2,2′-Sulfon bildet, welches dann mehr oder weniger vollständig in das 4,4′-Sulfon übergeht, wobei geringe Mengen des ersteren zurückbleiben können. Ferner kann zugunsten dieser Auffassug die Erfahrung angeführt werden, daß im Benzolkern schon vorhandene Substituenten, sofern sie keine Doppelbindung enthalten (HO-Gruppe), neu eintretende in die o- oder p-Stellung dirigieren, während, wenn sie eine Doppelbindung dem Benzolkern benachbart enthalten (z. B. NO_2-, COH-, COOH-Gruppe), den Eintritt in die m-Stellung erleichtern.

Sprechen auch die angeführten Gründe sehr für die Konstitution des untersuchten Körpers als 2,2′- oder o,o′-Verbindung (I), darf man die Möglichkeit nicht vergessen, daß sich bei den verschiedensten Reaktionen in der aromatischen Reihe die drei möglichen Isomeren nebeneinander bilden, das 2,2′-Derivat vollständig in die 4,4′-Verbindung übergeht, und zum geringen Teile ein 3, 3′-Dioxydiphenylsulfon (II) entsteht. Weitere Untersuchungen müssen diese Verhältnisse noch klarlegen. Bemerkt sei, daß im Anschlusse an die Beobachtungen über die Dioxydiphenylsulfone auch solche über die sich aus Sulfobenzid und 4,4′-Sulfon bildenden Sulfonsulfosäuren gemacht wurden, Säuren, welche zuerst Otto und Knoll[1]) beschrieben haben.

Experimenteller Teil

1. Darstellung, Analyse und Eigenschaften des fraglichen 2,2′- oder 3,3′-Dioxydiphenylsulfons

100 g reinstes Phenol (in losen Krystallen) wurden mit 50 g Vitriolöl (15—20% SO_3) in einem Kolben durch 5 Stunden im Ölbade auf 180—190° erhitzt, wobei unter Aufkochen und

[1]) Ber. **11**, 2075 (1878).

Wasserdampfentwicklung die Reaktion vor sich ging ($2C_6H_5OH + H_2SO_4 = (C_6H_4OH)_2SO_2 + 2H_2O$). Die noch heiße, rotbraune Masse wurde in Wasser gegossen, worauf sich nach und nach ein schwach rot gefärbter Krystallbrei abschied, der nach längerem Stehen, mindestens 24 Stunden, abfiltriert und mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion gewaschen wurde. Der Krystallbrei, die gebildeten Sulfone enthaltend, wurde getrocknet; die Rohausbeute schwankte zwischen 70 und 90% des angewendeten Phenols, der Rest des letzteren wurde in Phenolsulfosäuren umgewandelt. Zur Trennung der in der rot gefärbten Krystallmasse vorhandenen Sulfone (viel 4,4'-, wenig 2,2'- oder 3,3'-Sulfon) wurden dreierlei Wege versucht: 1. Einfaches Umkrystallisieren aus Wasser, das leichter lösliche 2,2'- oder 3,3'-Sulfon (Schmp. 173—174°) bleibt in der Mutterlauge; die Arbeit des Umlösens muß aber öfters wiederholt werden, bevor man zu konstant schmelzenden Produkten gelangt. Ausbeute ungefähr 4—5% des angewandten Phenols. 2. Fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung der Sulfone mit Wasser. 3. Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Natronsalze der beiden Sulfone; das Natriumsalz des 4,4'-Sulfons ist schwerer löslich in Wasser als das des anderen Sulfons, und Zersetzung der Lösungen der getrennten Natriumsalze mit Salzsäure. Am besten hat sich Methode 1 bewährt, wenn sie auch langwierig ist.

Verschiedene Abänderungen, wie z. B. Erhitzen auf niedrigere Temperaturen als früher angegeben, Erhitzen im geschlossenen Glasrohr, Anwendung von Vitriolöl verschiedener Stärke, von konzentrierter Schwefelsäure und von synthetischem Phenol (Kahlbaum) ergaben keine besseren oder andere Resultate in bezug auf Ausbeute an dem fraglichen Sulfon. Das Umkrystallisieren aus Wasser wurde, zuerst wenigstens, unter Verwendung geringer Menge von Tierkohle zur Entfärbung vorgenommen.

Die schließlich konstant bei 173—174° schmelzende, in Nadeln krystallisierende Substanz gab in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine schwach rotviolette Färbung, die durch Alkohol in Hellgelb übergeht. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter löslich in heißem, leicht löslich ist sie in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Toluol.

Für die quantitative Analyse wurden die Proben bei 100° getrocknet; Krystallwasser wurde keines gefunden.

I. 0,2333 g gaben 0,4887 g CO_2 und 0,0887 g H_2O (Liebig).
II. 0,1723 g „ 0,1632 g $BaSO_4$ (Carius).
III. 0,2778 g „ 0,5873 g CO_2, 0,1028 g H_2O u. 0,2609 g $BaSO_4$ (Dennstedt).

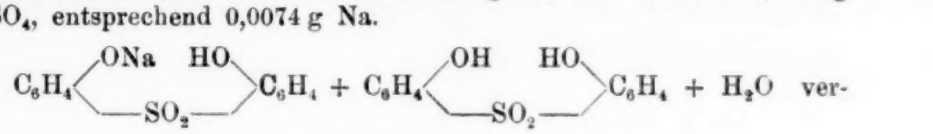
	Berechnet für $(C_6H_4OH)_2SO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	57,56	57,14	—	57,65 %
H	4,03	4,25	—	4,14 „
S	12,82	—	13,02	12,88 „

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, daß 100 Teile Wasser bei 22° 0,32 Teile des hier untersuchten Sulfons aufnehmen, während vom 4,4′-Sulfon 0,24 Teile gelöst werden. Beim Kochen des ersteren mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure (1 : 25) oder Eisessig tritt keine Änderung ein, beim Erkalten krystallisiert die angewendete Substanz unverändert aus.

2. Einwirkung von Natriumcarbonat auf das Dioxydiphenylsulfon vom Schmp. 173—174°

2 g Sulfon, 2 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden mit 20 ccm Wasser zusammengebracht, erhitzt, worauf unter Aufbrausen Lösung eintrat. Die klare Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt, worauf sich im Gegensatze zum Verhalten des 4,4′-Sulfons eine aus warzenförmigen Krystallaggregaten bestehende Masse abschied, die zur Reinigung nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurde. Durch das Mikroskop betrachtet, stellen die warzenförmigen Gebilde säulenförmige Krystalle dar, deren wäßrige Lösung mit Säuren nicht aufbraust, aber alkalisch reagiert. Charakteristisch ist das außerordentlich starke Aufblähen beim Erhitzen des Salzes. Bei 140—150° tritt Wasser aus, bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt, welche sich durch eintretende Dunkelfärbung zu erkennen gibt.

0,1887 g lufttrockene Substanz verloren bei 140—150° 0,0074 g H_2O; der Rückstand lieferte nach der Behandlung mit Schwefelsäure 0,0227 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0074 g Na.



ver-

langt für H_2O 3,33%, gef. 3,92; die wasserfreie Substanz verlangt für Na 4,40%, gef. 4,05.

Dazu sei bemerkt, daß Gentsch[1]) für das Phenol ähnlich zusammengesetzte Kalium- und Natriumsalze herstellte. Ferner sei darauf hingewiesen, daß sich hier wieder die eigentümliche Erscheinung zeigt, daß nur der H einer HO-Gruppe durch das Metall ersetzt wird, was auch Annaheim für das 4,4'-Sulfon beobachtete, ohne dafür eine Erklärung geben zu können.

3. Einwirkung von Salpetersäure

Verdünnte Salpetersäure wirkte beim Erwärmen in der Weise auf das Sulfon ein, daß zunächst eine vollkommene Lösung eintrat, worauf sich dann eine immer stärker werdende Trübung bildete. Der Krystallbrei wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus konzentrierter Essigsäure umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug rund 30%. Der Nitrokörper bildet schwach gelbe, plattenförmige Krystalle, die in Wasser schwer, in Laugen leicht mit dunkelgelber Färbung löslich sind; Schmp. 229—230°; die Verbrennung findet ohne Verpuffung statt.

4,63 mg gaben 0,351 ccm N bei 20° und 707 mm (Pregl).

Berechnet für $(C_6H_3NO_2OH)_2SO_2$:		Gefunden:
N	8,23	8,22%

Es lag hiermit ein Dinitrodioxydiphenylsulfon vor, das sich von dem des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons durch das Aussehen und einen niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet.

4. Darstellung des Acetylderivats

In einem Kolben mit Rückflußkühler wurden je 1 g Sulfon (Schmp. 173—174°), 1 g wasserfreies Natriumacetat und die fünffache Menge Essigsäureanhydrid erhitzt; die entstandene klare Lösung in Wasser gegossen, worauf sich zunächst ein Öl abschied, das in kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildeten sich plattenförmige Krystalle mit einem konstanten Schmelzpunkt von 121° von der Zusammensetzung eines Diacetyldioxydiphenylsulfons.

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 313.

0,2426 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0,5134 g CO_2, 0,0991 g H_2O und 0,1680 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_4OC_2H_3O)_2SO_2$:		Gefunden:
C	57,45	57,72 %
H	4,22	4,57 „
S	9,60	9,52 „

Das Diacetyl-4,4'-dioxydiphenylsulfon zeigt andere Krystallform und den Schmp. 163—165°.

5. Darstellung von Benzoylderivaten

Versuche, ein Benzoylderivat des Sulfons vom Schmp. 173 bis 174° entweder nach der Methode Schotten-Baumann oder nach der Modifikation Dennstedt und Zimmermann[1]) darzustellen, lieferten nur eine sehr geringe Ausbeute, daher von einer Analyse abgesehen werden mußte; die aus Toluol erhaltenen plattenförmigen Krystalle zeigten den Schmp. 205°.

Die spärlichen Angaben in der Literatur über das Benzoylderivat des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons[2]) ließen, da genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, eine Vervollständigung dieser Angaben zu. Der Benzoylabkömmling läßt sich sowohl nach Schotten-Baumann wie auch, und zwar mit besserer Ausbeute, nach Dennstedt-Zimmermann (Arbeiten in Pyridinlösung) gewinnen, er bildet ebenfalls plattenförmige Krystalle; Schmp. 246° (nach Meyer 243°). Die aus Toluol umkrystallisierte Masse ergab bei der Verbrennung nach Dennstedt Zahlen, welche für ein Dibenzoyl-4,4'-dioxydiphenylsulfon sprechen.

0,2446 g lieferten 0,6106 g CO_2, 0,0895 g H_2O und 0,1266 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_4OC_7H_5O)_2SO_2$:		Gefunden:
C	68,09	68,08 %
H	3,96	4,09 „
S	7,00	7,11 „

6. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

Dioxydiphenylsulfon (Schmp. 173—174°) wurde mit der zehnfachen Menge reiner, konzentrierter Schwefelsäure zu-

[1]) Ber. **19**, 75 (1886).

[2]) Hans Meyer, Ann. Chem. **433**, 327 (1923).

sammengebracht, worauf bald ohne merkliche Erwärmung Lösung eintrat. Nach einigen Tagen gab ein Tropfen der Lösung mit Wasser keine Trübung mehr, wie dies der Fall ist, solange noch unzersetztes Sulfon sich vorfindet. Während nun, wie gleich erwähnt wird, beim 4,4′-Sulfon nach und nach eine krystallinische Abscheidung eintritt, trifft dies hier, selbst nach wochenlangem Stehen, nicht zu, die Flüssigkeit bleibt klar und wird nur etwas dunkel gefärbt. Versuche, die gebildete freie Säure oder Salze derselben abzuscheiden, schlugen einstweilen fehl; es wurden nur geringe Mengen derselben, schlecht krystallisierend, erhalten, so daß keine Analysen durchgeführt werden konnten. Sobald weiteres Ausgangsmaterial beschafft ist, soll die Untersuchung der hier entstehenden Säure und ihrer Salze wieder aufgenommen werden.

Viel charakteristischer und mit besserer Ausbeute verläuft die Einwirkung von Schwefelsäure auf das 4,4′-Dioxydiphenylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch hier löst sich das Sulfon, mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure zusammengebracht, ohne Wärmeentwicklung auf, nach längerer Zeit tritt aber im Gegensatze zum vorhin besprochenen Sulfon eine Abscheidung von Flocken ein, die sich vermehren und schließlich einen dichten Brei darstellen. Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man wirr durcheinander liegende, nadelförmige Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen, daher nicht vom schwerlöslichen Sulfon herrühren können. Läßt man einen Tropfen des Krystallbreies auf dem Objekträger ruhig liegen, so verschwinden die Krystalle zunächst infolge von Anziehung von Wasser, dann bilden sich aber bald am Rande des Tropfens neue, würfel- bis prismenförmige, die sich auch nach tagelangem Liegen nicht mehr ändern, es dürfte sich Krystallwasser enthaltende Substanz abgeschieden haben. Bewahrt man die in der Schwefelsäure verteilten nadelförmigen Gebilde bei Ausschluß von Feuchtigkeit auf, bleibt diese Erscheinung aus. Der aus der Schwefelsäure abgeschiedene Krystallbrei wurde zur weiteren Verarbeitung auf einem Jenaer Glasfilter, so gut als möglich, abgesaugt, dann in Wasser gelöst, mit Bleicarbonat neutralisiert, das erhaltene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der freien Säure zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum über Schwefelsäure

eingeengt. Nach einiger Zeit schieden sich große, plattenförmige, fast farblose Krystalle aus, die zur Reinigung nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform; die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die durch Alkohol nicht verändert wird, mit neutralem Bleiacetat entsteht kein Niederschlag, wohl aber mit basischem. Bromwasser bringt eine weißgelbe Trübung hervor. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen (krystallwasserhaltigen) Substanz liegt bei 66—68° (Meniskusbildung), ein Erweichen tritt bereits bei 60° ein. Die krystallwasserfreie Säure schmilzt bei 212—214°. Ihrer Zusammensetzung nach stimmt die lufttrockene Verbindung für eine 4,4′-Dioxydiphenylsulfondisulfosäure mit 8 Mol. Krystallwasser: $(C_6H_3OHSO_3H)_2SO_2 + 8H_2O$. Vom Krystallwasser entweicht ein Teil beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum ($5H_2O$), der Rest ($3H_2O$) bei 140—150°.

I. 0,3850 g lufttrockene Substanz gaben im Vakuum 0,0616 g H_2O ab, beim weiteren Erhitzen auf 140—150° traten 0,037 g H_2O aus; die Verbrennung der wasserfreien Substanz, 0,2864 g, nach Dennstedt ergab 0,3678 g CO_2, 0,0666 g H_2O und 0,4790 g $BaSO_4$.

II. 0,2523 g vakuumtrockene Substanz gaben 0,2872 g CO_2, 0,0868 g H_2O und 0,3749 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_3OHSO_3H)_2SO_2$:		Gefunden (I):
C	35,09	35,02 %
H	2,46	2,60 „
S	23,45	23,00 „

Berechnet für $(C_6H_3OHSO_3H)_2SO_2 + 3H_2O$:		Gefunden (II):
C	31,01	31,04 %
H	3,47	3,85 „
S	20,72	20,40 „

Für die 8 Mol. Krystallwasser berechnen sich 26,00, gefunden 25,61 %; für die im Vakuum entweichenden $5H_2O$ berechnet 16,25, gefunden 16,00 %; für die aus der vakuumtrockenen Substanz beim Trocknen auf 140—150° entweichenden $3H_2O$ berechnen sich 11,64, gef. 11,44 %.

Das Kaliumsalz der 4,4′-Dioxydiphenylsulfondisulfosäure wurde durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat und Einengen der Lösung im Vakuum erhalten. Es stellt glänzende, farblose Krystalle dar, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus Blättchen bestehen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem

schwerer löslich sind und deren wäßrige Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung gibt. Krystallwasser konnte keines nachgewiesen werden.

0,2111 g lufttrockene Substanz gaben 0,0745 g K_2SO_4, entsprechend 0,0334 g K.

Berechnet für $(C_6H_3OHSO_3K)_2SO_2$:		Gefunden:
K	16,08	15,83 %

Das Bariumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Bariumcarbonat erhalten, stellt mikroskopisch feine, einheitlich aussehende Nadeln dar.

0,2337 g verlieren beim Erhitzen auf 200° 0,026 g H_2O, die wasserfreie Substanz gibt 0,1167 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0687 g Ba.

$C_6H_3OHSO_3ba$
$C_6H_3ObaSO_3ba$ $\rangle SO_2 + 4H_2O$ verlangen für $4H_2O$ 10,51, gefunden 11,12 %. Das wasserfreie Salz verlangt für Ba 33,60, gefunden 33,08 %.

Das Bleisalz, durch Neutralisieren der freien Säure mit Bleicarbonat hergestellt, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, bildet mikroskopisch kleine, blättchenförmige Krystalle und entspricht seiner Zusammensetzung $(C_6H_3OHSO_3pb)_2SO_2 + 5H_2O$. Von den 5 Mol. Wasser entweichen 3 bei 120°; die restlichen verflüchtigen sich erst bei höherer Temperatur, wo bereits Zersetzung des Salzes eintritt.

0,0827 g lufttrockener Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0,006 g H_2O ab, entsprechend 7,25 %. Nach obiger Formel berechnen sich für $3H_2O$ 7,66 %. Das getrocknete Salz in Bleisulfat übergeführt gab 0,0358 g $PbSO_4$, entsprechend 0,0245 g Pb.

Berechnet für $(C_6H_3OHSO_3pb)_2SO_2 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pb	31,80	31,89 %

In der Literatur findet sich über die hier beschriebene Säure nur eine Angabe von Marqueyrol und P. Carré[1]), in welcher außer ihrer Bildung und ihrem Verhalten zu Salzsäure, durch welche leicht das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon regeneriert werden soll, nichts weiter mitgeteilt wird, daher eine weitere Kennzeichnung der Säure und einiger ihrer Salze hier am Platze schien.[2])

---

[1]) Bl. [4] **27**, 199 oder Chem. Zentralbl. **1920**, I, 776.

[2]) Bei dieser Gelegenheit sei auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diphenylsulfon (Sulfobenzid) erwähnt. Es wurde fest-

7. Einwirkung von Vitriolöl bei höherer Temperatur auf das Sulfon vom Schmp. 173—174°

Es wurde die Einwirkung 1. bei einer Temperatur von 90—100° und 2. bei einer solchen von 180—190° bei je zweistündigem Erhitzen untersucht.

Im ersten Falle ergab sich die Bildung einer Phenoldisulfosäure, zu deren Kennzeichnung ihr Bariumsalz dargestellt und analysiert wurde; es wird durch Neutralisation der freien Säure mit Bariumcarbonat erhalten und stellt nadelförmige Krystalle dar, die im lufttrockenen Zustande der Formel $C_6H_4O_7S_2Ba + 5H_2O$ entsprechen. Beim Erhitzen auf 170° entweichen 3 Mol. Wasser, höher erhitzt tritt Zersetzung des Salzes ein.

0,2910 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0320 g H_2O, entsprechend 11,00%. $(C_6H_4O_7S_2Ba + 2H_2O) + 3H_2O$ verlangt für $3H_2O$ 11,27%. Das getrocknete Salz lieferte 0,1430 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0841 g Ba.

Berechnet für $C_6H_4O_7S_2Ba + 2H_2O$:		Gefunden:
Ba	32,29	32,48%

Im zweiten Falle bildete sich eine Phenoltrisulfosäure, die durch das Kaliumsalz, erhalten durch Absättigen mit Kaliumcarbonat in der Siedehitze, gekennzeichnet wurde. Es bildet warzenförmige Krystallaggregate, deren Zusammensetzung einem phenoltrisulfosauren Kalium von der Zusammensetzung $C_6H_3O_{10}S_3K_3 + 4H_2O$ entspricht. Bei 150° entweichen 2 Mol.

---

gestellt, daß konzentrierte reine Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf Diphenylsulfon ist; bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (24% SO_3) bilden sich nach längerem Stehen Sulfobenzidmonosulfosäure und Sulfobenziddisulfosäure (Diphenylsulfomono- und -disulfosäure), die durch ihre Barytsalze gekennzeichnet wurden.

Diese Säuren und ihre Salze wurden bereits von Otto und seinen Schülern [Beilstein, 4. Aufl., Bd. VI, 300 und Ber. **11**, 2075 (1878); **12**, 214 (1879); **19**, 2418 und 3124 (1886)] auf einem umständlicheren Wege durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Diphenylsulfon dargestellt und als Vertreter einer neuen Klasse von Säuren, den Sulfonsulfosäuren, bezeichnet. Heute sind solche Säuren auch aus dem 4,4′-Dioxydiphenylsulfon und aus dem p-Oxytolylsulfon dargestellt; es sind dies die oben beschriebene 4,4′-Dioxydiphenylsulfondisulfosäure und die p-Oxytolylsulfondisulfosäure [Zehenter, Monatsh. **37**, 598 (1916)], Säuren, die man genauer als Oxysulfonsulfosäuren bezeichnen wird.

H_2O, der Rest bei höherer Temperatur, wo aber bereits Zersetzung des Salzes eintritt.

0,3207 g lufttrockenes Salz gaben bei 150° 0,0212 g H_2O ab, entsprechend 6,61, während obige Formel für 2 Mol. H_2O 6,92% verlangt. Der Rückstand, in K_2SO_4 übergeführt, gab 0,1643 g, 0,0737 g K entsprechend.

Berechnet für $C_6H_3O_{10}S_3K_3 + 2H_2O$:		Gefunden:
K	24,21	24,60%

Zum Vergleiche sei angeführt, daß das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon nach Annaheims Angaben bei der Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur ein Gemenge von p-Phenolsulfosäure und Phenoldisulfosäure, bei der Einwirkung von Vitriolöl ein Gemenge von Phenoldi- und -trisulfosäure liefert.

Sobald wieder größere Mengen des hier behandelten Sulfons hergestellt sind, soll die Fortsetzung dieser Arbeit erfolgen; vielleicht ist es dann möglich, verschiedene Unvollkommenheiten auszumerzen und zu entscheiden, ob die hier gebildeten Phenolsulfosäuren mit den bis jetzt bekannten übereinstimmen oder nicht.

Zur Kenntnis des Glanzgoldes

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 30. August 1927)

Die Vergoldung des Porzellans, des Glases und des Steingutes wird nach verschiedenen Methoden gehandhabt. Entweder kann man ganz fein verteiltes Gold, sogenanntes Pudergold, mit einem Lack, der aus einer Lösung von Dammarharz oder Kolophonium in Terpentinöl besteht, auf das fettfreie Geschirr durch Pudern mit einem Wattebausch auftragen und im Muffeloffen bei einer Temperatur zwischen 600 und 900° einbrennen, oder man bedient sich des Poliergoldes für eine massivere und teuerere Vergoldung, sowie des Glanzgoldes zur Dekoration von gewöhnlichem Gebrauchsgeschirr. Beide Präparate werden mit dem Pinsel aufgetragen und dann ebenfalls eingebrannt.

Zur Herstellung des Pudergoldes wird das Goldmetall aus einer Goldchloridlösung unter Zusatz einer Lösung von Gummi arabicum mittels Oxalsäure oder mittels schwefliger Säure in feinster Form ausgefällt, getrocknet und dann zur Erzielung des gewünschten Farbtones mit einem Versatz aus Silberpulver vermischt. Das Poliergold, das sowohl in fester als auch in flüssiger Form Verwendung findet, wird dargestellt, indem man eine Goldchloridlösung mit Quecksilberoxydulnitrat fällt und den entstandenen, infolge von eingeschlossenem Quecksilberchlorür stark voluminösen, schwarzen, 75% Gold enthaltenden Niederschlag, das sogenannte Massivgold, auswäscht, absaugt und trocknet. Als festes Poliergold wird es dann mit einem Versatz von Silberpulver, Wismutoxyd und Quecksilberoxyd verrieben, während es in flüssiger Form eine Suspension des festen, ähnlich zusammengesetzten Poliergoldes in Glanzgold darstellt, also als ein Derivat des letzteren zu betrachten ist. Dieses wurde 1830 von Kühn in Meißen aufgefunden, seine

Darstellung war lange Zeit ein Fabrikationsgeheimnis der Meißner Porzellanmanufaktur, jetzt aber bildet es das weitaus am meisten zur Verzierung keramischer Erzeugnisse gebrauchte Dekorationsmittel, erstens wegen seines im Vergleich zu den anderen Goldpräparaten niedrigen Preises, zweitens aber auch deswegen, weil es sofort glänzend aus dem Brande herauskommt und infolgedessen keiner Nachbehandlung bedarf wie das Poliergold, das erst noch einer Politur mit einem Glaspinsel unterzogen werden muß, ehe der Metallglanz zutage tritt.

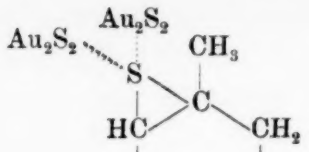
Der Chemismus des Glanzgoldes unterscheidet sich wesentlich von dem der anderen Goldpräparate; sein Aufbau sowie die Zusammenstellung zur fertigen Ware ist recht kompliziert und zeitraubend; demzufolge ist auch für die ganze Fabrikation eine gut durchdachte Arbeitseinteilung und im Hinblick auf den Wert des Materials eine geübte quantitative Arbeitsweise unerläßliche Vorbedingung. Das wesentlichste Moment der Darstellung besteht eigentlich nur darin, einen Goldkörper zu erhalten, der öllöslich und möglichst wenig einer Reduktion unterworfen ist, damit nicht zuviel metallisches Gold ausgefällt wird. (Der geringe Bodensatz, den jede Flasche Glanzgold aufweist, hat dabei keine praktische Bedeutung.) Hierfür eignet sich am besten eine Verbindung des Goldes mit Schwefel. Da nun Goldsulfid nicht ohne weiteres in Ölen gelöst werden kann, so muß ein anderer Weg eingeschlagen werden, der gestattet, dieses kolloidal in Lösung zu bringen. Als fundamentale Goldverbindung kommt allgemein nur das Goldharz in Frage. Seine Herstellung kann nach verschiedenen Methoden durchgeführt werden, ist aber theoretisch noch nicht genügend erforscht. Es existiert zwar eine verhältnismäßig umfangreiche und weit zurückreichende Literatur darüber, jedoch auf alle die einzelnen Arbeiten und Referate an dieser Stelle Bezug zu nehmen, würde zu weit führen, vor allen Dingen aber den rechten Zweck verfehlen, da es ohne eingehende spezielle Fachkenntnisse überhaupt nicht möglich ist, danach ein brauchbares Produkt herzustellen, weil meistens diese Abhandlungen viel zu fragmentarisch gehalten sind. Deshalb sei am Schluß nur kurz auf die einschlägige Literatur verwiesen. In den meisten Fällen wird eine Goldsalzlösung mit sulfuriertem Lärchenterpentin, gewöhnlich Schwefelbalsam genannt, unter gleich-

zeitiger Temperaturerhöhung in Reaktion gebracht, wobei intermediär Goldsulfid ausfällt und in statu nascendi in ein Goldresinat (Auroterpensulfid) übergeht, das dann gereinigt in einer entsprechenden Ölkomposition gelöst wird, also das Metall in der öllöslichen Gestalt enthält, die für die Dekoration zur Vermeidung einer Tropfenbildung unbedingt notwendig ist. Über die chemische Natur des Schwefelbalsams ist ebenfalls noch nichts Genaues bekannt; vielleicht ist die Annahme haltbar, daß die in dem Terpentin vorhandenen ungesättigten organischen Verbindungen Additionsprodukte, sogenannte Thiozonide, bilden, denn geschmolzener Schwefel enthält nach H. Erdmann[1]) bei 160°, der ungefähren Reaktionstemperatur zur Gewinnung des Balsams, die besonders reaktionsfähige, jedoch in reinem Zustande bisher noch nicht isolierte Modifikation, das Thiozon S_3, das in ähnlicher Weise Additionsvermögen besitzt wie das Ozon. Neben der Hauptreaktion gehen alle möglichen anderen Prozesse einher, so daß man außer dem gewünschten Goldkörper Schwefelgold, oxydierte Harze und auch verhältnismäßig viel (bis zu 20%) reduziertes Gold erhält, während ein Teil des sulfurierten Terpentins überhaupt nicht reagiert. Durch Extraktion mit Chloroform kann man leicht das Goldresinat herauslösen und später in geeigneter Weise isolieren, allerdings wird dieses Verfahren nicht allgemein ausgeübt, im Gegenteil arbeiten verschiedene Glanzgoldfabriken mit Übergehung dieser Reinigung.

Die Konstitution des Auroterpensulfids liegt ebenfalls noch nicht genau fest. Bis jetzt nimmt man an, daß der Hauptbestandteil des Schwefelbalsams, das durch Einwirkung des Thiozons gebildete Terpensulfid ein vierwertiges Schwefelatom enthält, also mit Schwermetallsalzen, darunter auch Goldsulfid komplexe Verbindungen eingeht, sogenannte Sulfoniumsalze darstellt. Vollkommen rein konnte diese Verbindung bisher nicht erhalten werden, wahrscheinlich kommt ihr die Formel $C_{10}H_{16}S_5Au_4$ zu mit einem Molekulargewicht von 1084 und einem Goldgehalt von 72,7%, entsprechend der hypothetischen Struktur:

---

[1]) Ann. Chem. **362**, 133 (1908).



Das Glanzgold[1]) selbst repräsentiert eine dunkelbraune, ölige, aromatisch riechende, homogene Flüssigkeit mit einem Goldgehalt von 10—12% je nach den Anforderungen, die an die Deckkraft des Präparats gestellt werden. Entweder wird es unverdünnt oder mit Benzol und geringen Mengen ätherischer Öle vermischt aufgetragen, ihre Auswahl ist sehr verschieden je nach dem Verwendungszweck. Dabei ist ausschlaggebend, ob es mit dem Pinsel oder der Feder verarbeitet werden soll, denn im ersteren Falle wird man die Verdünnung möglichst mager halten, d. h. nur Benzol zusetzen, hingegen für Federstrichdekoration das Präparat leicht flüssiger und geschmeidiger (fettiger) machen, was man durch geringe Zugaben von Lavendel- oder Nelkenöl erreicht. Deshalb spielt die Konsistenz des Glanzgoldes eine nicht untergeordnete Rolle und muß so gehalten sein, daß dieses einerseits mit einem Pinsel leicht auf die Glasur aufgetragen werden kann, ohne dabei breit zu laufen, damit die Konturen der einzelnen Linien nach dem Brande scharf hervortreten, andererseits aber auch nicht zu dickflüssig ist, weil sonst die aufgemalten Dekorationen beim Brande reißen und die zusammenhängenden Linien dann eine Unterbrechung erfahren. Durch entsprechende Konzentrationsbedingungen der Goldresinatlösung, eine richtig gewählte Zusammenstellung der Ölkomposition und Zusätze von Asphalt- sowie Kolophoniumlösung wird dies erzielt. Im unmittelbaren Zusammenhange mit diesen Bestandteilen steht eine erwünschte schnelle Trocknung des aufgestrichenen Präparats. Um eine feste Haftbarkeit der Vergoldung auf dem Scherben herbeizuführen, bedarf es noch eines Löt- oder Fluß-

[1]) Chem.-Ztg. 1927, 645.

mittels, das aus verschiedenen Metalloxyden, und zwar von Blei, Cadmium, Antimon, Uran, Chrom und Wismut bestehen kann. Am besten haben sich bisher die beiden letzteren bewährt und finden deshalb auch meistens, selbstverständlich in Form ihrer Resinate, Verwendung. Analog dem Goldharz müssen auch diese gereinigt werden und dürfen keinen Sulfidschwefel mehr enthalten, weil sonst Dunkelfärbungen auf der eingebrannten Metalloberfläche entstehen können. Die Bildung von Wismutresinat darf deshalb von vornherein nicht mit sulfurierten Harzen vorgenommen werden, sondern geht aus Wismutoxyd und dem in allen Koniferenharzen vorhandenen Resinolsäuren, denen nach Scheiber[1]) die Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommt, vor sich. Bei der Zusammenstellung zum fertigen Glanzgold muß man mit dem Zusatz von Wismut vorsichtig verfahren, denn ein Überschuß von diesem entwickelt in der Muffel flüchtige Dämpfe, die sich dann als Beschlag auf die Glasur legen und den Metallspiegel blind werden lassen. Beim Brande wandern diese Oxyde in die Glasur ein und bilden dadurch ein Bindemittel für den Goldüberzug, so daß dieser nun fest auf dem Geschirr haftet. Unangenehm ist dabei, daß alle die genannten Lötwässer eine sehr hohe Temperatur brauchen, um auf dem Scherben einzubrennen, und es wäre deshalb sehr erwünscht, wenn es gelänge, ein leichter schmelzendes Flußmittel aufzufinden. Zur Steigerung der Feuerbeständigkeit der Goldauflagen beim Einbrennen gibt man kleine Mengen gewisser Platinmetalle zu, die den Schmelzpunkt des Goldes erhöhen und es infolgedessen gegen eine Verdampfung bei der hohen Temperatur des Muffelofens widerstandsfähiger machen. Dazu benutzt man erfahrungsgemäß am besten Rhodium oder Iridium, vornehmlich aber ersteres, das in diesen dünnen Schichten rotbraun wirkt und den typischen Goldton nur wenig und zwar nach Rot beeinflußt. Beide Metalle werden natürlich gleichfalls in Form ihrer Resinate zugesetzt. Platin selbst ist nicht verwendbar, denn dessen Spiegel zeigt an sich einen schwärzlich-silbernen Ton und erzeugt in Verbindung mit Gold eine ausgesprochene Silberfarbe. Aus diesem Grunde dient es, abgesehen von seiner Umsetzung

[1]) Z. f. angew. Chem. 39, 546 (1926).

zu Glanzplatin, auch zur Herstellung von Glanzsilber, das nicht etwa aus Silber besteht, weil dieses unter Oxydation den Scherben gelb färben würde. Silber findet dagegen ausgiebig (natürlich wieder in Resinatform) Anwendung bei Bereitung des Grün- oder Mischgoldes; durch Zusatz einer entsprechenden Menge davon erhält man ein Präparat, das einen mehr nach Grün spielenden, messingfarbigen Metallüberzug liefert.

Bei einer Fabrikation mittleren Umfanges läßt sich der gesamte Prozeß in einem 40—50 qm großen Raum durchführen, anderenfalls benötigt man ein besonderes Gebäude. Man bedarf dazu nur der üblichen Laboratoriumseinrichtung mit einigen gut arbeitenden, mit Asbest ausgekleideten Abzügen, einer Anzahl größerer, 5—10 Liter fassender Kolben aus Jenaer Glas, verschiedener großer Porzellan- und Tonschalen sowie Rollflaschen, außerdem mehrerer größerer geriffelter Glastrichter, Bechergläser, Reibschalen, Emailletöpfe, so ferner einer Reihe von Wasser- und Sandbädern, einer Wasserstrahlpumpe, eines Rührwerkes oder einer Schüttelmaschine und eines 30 Liter fassenden Porzellantopfes mit tubulierter Haube. Zur Sicherheit gegen einen Bruch von Gefäßen werden überall Töpfe untergestellt, überhaupt werden alle Manipulationen, die mit der Behandlung von Goldlösungen etwas zu tun haben, unter Einhaltung der weitgehendsten Vorsicht ausgeführt. Eine reichliche Menge von Lappen oder Filtrierpapierresten zum Aufsaugen verspritzter Flüssigkeitsmengen muß man stets in greifbarer Nähe liegen haben. Da die Gewinnung der Zwischenprodukte meist mit Hilfe von feuergefährlichen Flüssigkeiten vor sich geht, ist die Bereitstellung von Sand und nassen Tüchern zur Löschung eines Brandes geboten. Die gesamte Fabrikation gliedert sich in die Herstellung der Zwischenprodukte, von denen man zwecks einer rationellen Zeiteinteilung jeweilig möglichst große Mengen anfertigt, und ihre Zusammensetzung zum fertigen Präparat. Um eine zweckmäßige Übersicht der verschiedenen Fabrikationsmöglichkeiten anzustreben, sind bei der nachfolgenden Erläuterung der einzelnen Zwischenprodukte die diesbezüglichen Arbeitsmethoden gegenübergestellt und unter Berücksichtigung der technischen Schwierigkeiten die einfachste und rationellste herausgegriffen und eingehender erörtert.

1. Schwefelbalsam

Die Muttersubstanz zur Gewinnung der verschiedenen Resinate ist mit wenig Ausnahmen der Schwefelbalsam; seine Darstellung kann nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden, die aber alle auf eine Sulfurierung des Lärchenterpentins bei Anwesenheit von Terpentinöl hinausführen, weil durch Verdünnung mit diesem ein leichteres Angriffsvermögen des dickflüssigen Lärchenterpentins ermöglicht und so die Bildung des Terpensulfids erleichtert wird.

Entweder bringt man 3,6 kg Lärchenterpentin, 7,2 kg Terpentinöl, 5,4 kg Kolophonium und 5,4 kg Schwefelblumen auf einem Sandbade in einer Tonschale während einer Dauer von 4 Stunden bei ungefähr 160° in Reaktion, so daß die Masse zu sieden beginnt, oder man unterwirft ein Gemisch von Lärchenterpentin, Terpentinöl, Lavendelöl und Schwefel bei allerdings doppelter Zeitdauer den gleichen Bedingungen oder — und das ist bei Vermeidung des penetranten Geruches und bei wesentlicher Abkürzung des Prozesses sicher ein Vorteil — man arbeitet folgendermaßen:

In einem 30 Liter fassenden Porzellantopf mit Haube werden 1,125 kg Schwefelblumen, 4,5 kg Lärchenterpentin und 8,0 kg Terpentinöl auf einem Sandbade unter einem Abzug auf etwa 165° erhitzt. Dabei fängt das Gemisch an zu sieden (Zugabe einiger Siedesteine ist ratsam), und es entwickeln sich neben Schwefelwasserstoff reichliche Mengen von Dämpfen der Sulfurierungsprodukte des Lärchenterpentins, die über eine in 2 m Abstand aufgestellte Vorlage hinweg mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt werden. Teilweise verläuft die Destillation infolge der Erwärmung der gesamten Apparatur ohne weitere starke Wärmezufuhr und dementsprechend reguliert man die Gasheizung. (Über die Zweckmäßigkeit einer elektrischen Beheizung läßt sich noch kein abschließendes Urteil abgeben.) In etwa 2—$2^1/_2$ Stunden ist der Prozeß beendet. Hierbei kommt es einerseits zur Vermeidung von Oxydationen darauf an, mit Hilfe von ständiger Thermometerkontrolle die angegebene Temperatur annähernd einzuhalten, andererseits ist es wesentlich, einen großen Teil des in dem Reaktionsgemisch befindlichen Terpentinöls wieder zu entfernen. Dieses soll

aber nicht etwa durch Erzeugung eines Vakuums bewerkstelligt werden, sondern durch einfaches Absaugen der Dämpfe, und deshalb ist der Tubus der Haube mit einem mehrfach durchbohrten Korkstopfen versehen, der an diesem mit einer Ligatur befestigt wird. Man unterbricht den Destillationsvorgang, sobald in der Vorlage ungefähr 3,0 kg vorhanden sind, entsprechend einem Nettogewicht des Destillationsrückstandes von 10,5 kg. Sollte das Abdunsten des Terpentinöls schon zu weit getrieben worden sein, beispielsweise 10% des Gesamtgewichtes überschritten haben, so ist seine Ergänzung zum fehlenden Gewicht ratsam, weil sonst bei der Bildung des Goldresinates die Reaktion zu heftig einsetzt und ein Überschäumen des Kolbens verursacht. Denselben Übelstand zeigen auch Produkte, die noch zuviel Terpentinöl enthalten. Ein gutes Präparat soll etwa 11% Schwefel aufweisen, dessen Bestimmung am sichersten im Schießofen mittels Bombenrohr in der bekannten Weise vorgenommen wird, jedoch auch in kleinen Rundkolben durch Oxydation des Schwefelbalsams mit rauchender Salpetersäure auf dem Sandbade durchgeführt werden kann. Die Annahme, daß der Goldgehalt des Resinates mit steigendem Schwefelgehalt des zu seiner Bildung verwendeten Schwefelbalsams wächst, scheint nicht mit den Tatsachen in Einklang zu bringen zu sein, denn dabei ist sowohl die Darstellungsmethode des Schwefelbalsams als auch die des Goldharzes maßgebend.

2. Chlorgoldkaliumlösung

Da die Auflösung des Goldes zur Herstellung von Goldchlorid, wie es auch teilweise zur Umsetzung in das Resinat verwendet wird, als bekannt und einfach vorausgesetzt werden darf, so kann gleich auf die Bildung des Chlorgoldkaliums eingegangen werden.

1 kg Feingold in Band- oder Blechform wird in einem 10 Liter fassenden Rundkolben mit flachem Boden, der in einer mit Wasser gefüllten, auf einem Dampfbade befindlichen Porzellanschale von etwa 45 cm Durchmesser steht, unter einem Abzug in einem Gemisch von 1900 g = 1420 ccm 36 grädiger reiner Salpetersäure und 3800 g = 3200 ccm reiner konzentrierter Salzsäure bei langsamer Erwärmung gelöst,

nachdem vorher das Metall zur schnelleren Einwirkung der Säure in kleine Stücke zerschnitten worden ist. Ohne daß das Reaktionsgemisch überschäumt, kann man die ganze Menge Königswasser zusetzen und auf diese Weise die vollständige Auflösung des Metalles in einer Operation erzielen. Anders ist dies bei Verwendung von gefälltem, pulverförmigem Gold, denn hierbei darf der Zusatz des Säuregemisches nur allmählich vor sich gehen, sonst verläuft die Reaktion wegen der großen Angriffsflächen zu stürmisch und hat ein Überlaufen des Kolbens zur Folge. Ist die Umsetzung beendet, so setzt man zu der in eine Porzellanschale umgegossenen Goldchloridlösung 400 g reines Kaliumchlorid, wobei eine schwache Salzsäureentwicklung auftritt gemäß der Reaktionsgleichung:

$$(HAuCl_4 + 4H_2O) + KCl = (KAuCl_4 + 2H_2O) + HCl + 2H_2O$$

und dampft das gebildete Chlorgoldkalium unter öfterem Umrühren mit einem Porzellanspatel zwecks Zerstörung der an der Oberfläche der Lauge sich bildenden und die Verdunstung hemmenden Krystallhaut vollkommen ein. Es resultieren etwa 2 kg trocknes Salz mit einem Goldgehalt von 47,5%, das mittels eines Trichters mit weitem Ablaufrohr in eine 10 Liter fassende Rollflasche quantitativ übergeführt wird. In 5—6 kg Methylalkohol löst man das Salz kalt auf und filtriert in einen Kolben von 15 Liter Inhalt von dem überschüssigen Chlorkalium und etwa vorhandenem Chlorsilber ab. Besonders sei hierbei die Verwendung von nur ganz reinem Goldmetall betont, da Verunreinigungen durch andere Schwermetalle, besonders Eisen, die Farbe des fertigen Glanzgoldes beeinträchtigen.

3. Goldharz

Die Darstellung des Goldharzes kann in verschiedener Weise erfolgen. Da sie, wie bereits dargelegt wurde, noch nicht genügend aufgeklärt ist, so stützt sie sich vorläufig auf reine Empirie. Ohne Zweifel dürfte es am einfachsten sein, eine Chlorgoldlösung mit dem Schwefelbalsam in Reaktion zu bringen in der Weise, daß man nach Auflösung des Goldes in Königswasser die Lauge zur Vertreibung der Hauptmenge der Säure eindampft, mit Wasser wieder auf das dreifache Gewicht der angewandten Goldmenge verdünnt und eine ebenso

große Gewichtsmenge Schwefelbalsam zusetzt. Die Umsetzung tritt gewöhnlich nach kurzem Rühren ein und wird auf dem Wasserbade bei 75—80° beendet. Das saure, über dem Reaktionsprodukt stehende, noch etwas Gold enthaltende Wasser wird dann abgegossen, das Rohharz mit heißem destillierten Wasser bis zur annähernden Lackmusneutralität ausgewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und entweder ungereinigt in den entsprechenden Ölen gelöst oder mit Chloroform aufgenommen, mit Soda neutralisiert und nach der Filtration durch Eingießen in Methylalkohol, wie später angegeben, gefällt. Jedoch haben beide Methoden den Nachteil, daß das Harz infolge von Wassereinschlüssen sich schwer trocknen läßt. Auch eine ätherische Chlorgoldlösung läßt sich bequem mit Schwefelbalsam umsetzen, nur ist dieses Verfahren insofern umständlich, weil die Chlorgoldlösung erst weit eingedampft werden muß, ehe die Aufnahme mit Äther erfolgen kann und weil weiterhin das Arbeiten mit Äther unrationell und wegen der erhöhten Feuersgefahr tunlichst zu umgehen ist.

Wohl am vorteilhaftesten dürfte die Herstellung des Resinates aus der methylalkoholischen Chlorgoldkaliumlösung sein. Sie geschieht, indem man zu der in dem 15 Liter fassenden Kolben befindlichen 1 kg Goldmetall enthaltenden Lösung 3500 g Schwefelbalsam zugibt. Meist beginnt die Reaktion nach kurzer Zeit von selbst und steigert sich, bis das Gemisch zu sieden beginnt. Ist ihr Höhepunkt überschritten, so verbindet man den Kolben mit einem Kühler und erhitzt auf einem Wasserbade langsam und vorsichtig, indem man den Methylalkohol abdestilliert bis zu einem Nettogewicht des Kolbens von ungefähr 5,8 kg. Der aus dem Rohharz bestehende Rückstand wird noch warm in 3—3,5 Liter Chloroform gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit calcinierter Soda, die durch Glühen vollständig entwässert ist (Verbrauch etwa 400 g), portionsweise bis zur Lackmusneutralität versetzt. Eine vollkommene Neutralisation tritt erst nach etwa 12 Stunden ein, und deshalb läßt man die Lösung unter zeitweiligem Umschütteln bis zum anderen Tage stehen, trägt jedoch vor der Filtration nochmals etwas Soda ein. Mittels Faltenfilter wird die Chloroformlauge von der Soda, dem gebildeten Kaliumchlorid und dem reduzierten Gold befreit, in einer Rollflasche

aufgefangen und in einem dünnen Strahl bei ständigem Rühren in einen mit 10 kg Methyalkohol beschickten Emailletopf von 15 Liter Inhalt gegossen. Dabei erfolgt die Ausfällung des Goldharzes annähernd quantitativ, jedoch verwende man nicht unnötig viel Methylalkohol, weil sonst zuviel harzige Bestandteile mit niedergerissen werden, welche die Reinheit des Harzes noch mehr herabsetzen. Dieses wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit wenig Methylalkohol auf einem doppelten Filtenfalter mit Filterkonuseinlage gleich auf dem ausgebreiteten Filter in einem gut ventilierten Raume bei 35—40° (im Sommer genügt auch Lufttrocknung) getrocknet, in einer Reibschale zerkleinert und nochmals der Trocknung so lange ausgesetzt, bis die Gewichtskonstanz erreicht ist. Auch aus den übereinstimmenden Resultaten bei der Bestimmung des Goldgehaltes, die durch Glühen einer abgewogenen Substanzmenge erfolgt, kann man auf die absolute Trockenheit schließen. Bei geübter Arbeitsweise erhält man eine Ausbeute von 90 %, bezogen auf Gold in Form des Resinates mit einem durchschnittlichen Feingehalt von 45 %, der Rest wird aus den Rückständen als Metall zurückgewonnen.

Aus dem bei der Isolierung des Harzes anfallenden Laugen von Methylalkohol und Chloroform wird die Hauptmenge des letzteren wiedergewonnen, indem man das Gemisch der Destillation unterwirft, aus dem Destillat durch Zusatz von viel Wasser das Chloroform abscheidet, mittels Scheidetrichter vom Wasser trennt, über entwässertem Kaliumcarbonat trocknet und filtriert, wodurch es für neue Ansätze wieder verwendungsfähig wird. Den im Kolben verbleibenden Destillationsrückstand spült man mit Toluol heraus, verascht ihn mit den übrigen Rückständen und extrahiert mit Königswasser das darin vorhandene Gold.

4. Rhodiumlösung

Entsprechend dem Goldharz vollzieht sich die Darstellungsweise des Rhodiumharzes. Auch hier ist natürlich die Resinatbildung aus einer wäßrigen Salzlösung möglich, bietet aber dieselben Schwierigkeiten wie die Gewinnung des Goldresinates auf diesem Wege, und deshalb hat die Methode mit Hilfe einer methylalkoholischen Lösung den Vorzug.

Mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit des Rhodiummetalles

in Königswasser geht man gleich von einem seiner Salze aus, und zwar eignet sich für diesen Zweck am besten das Natriumrhodiumchlorid ($Na_3RhCl_6 + 9H_2O$) mit einem theoretischen Rhodiumgehalt von 19,15%, das aber gewöhnlich nur mit einem effektiven Feingehalt von 17,5% in den Handel gebracht wird. 1 kg dieses Salzes löst man in 3 Liter kalten destillierten Wassers und fällt daraus mit einer filtrierten Lösung von 1100 g Bariumhydroxyd in 1 Liter heißem destillierten Wasser das Hydrat quantitativ aus. Das Gemisch wird dann 6 Stunden auf einem Wasserbade erwärmt, wobei das zuerst ausgefallene, wasserhaltige gelbrote Hydroxyd in die wasserfreie schwarzbraune Modifikation übergeht, und der Niederschlag durch häufiges Dekantieren mit heißem destillierten Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen und der Chlorreaktion ausgewaschen, auf einer Nutsche abgesaugt, mit etwa 1 kg reiner konzentrierter Salzsäure aufgenommen und bis auf ein Nettogewicht von 1050 g eingedampft wird. Man vermeide es aber sorgfältig, das Eindampfen weiter zu treiben, weil man sonst ein basisches Chlorid erhält, das nicht in Methylalkohol löslich ist. Das so gewonnene neutrale Rhodiumchlorid löst man in 4 kg Methylalhohol, filtriert nochmals und bringt diese Lösung in der bekannten Weise in einem 10 Liter fassenden Kolben mit 1,6 kg Schwefelbalsam in Reaktion. Die Reinigung und Isolierung des gebildeten Resinates geschieht, wie bereits angegeben, ebenso die Gehaltsbestimmung. Mittels Sassafrasöl wird das reine, völlig trockne, analysierte Rhodiumharz bei gelindem Erwärmen unter Zusatz von etwas Chloroform gelöst, letzteres in einer Porzellanschale auf einem Wasserbade abgedunstet und die Lösung auf einen Rhodiumgehalt von 3,5% eingestellt. Die Ausbeute des in Resinat übergegangenen Rhodiums beträgt 75—80% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Metalles.

Dazu wählt man das Natriumrhodiumchlorid, da dessen Löslichkeit von den in Frage kommenden Rhodiumsalzen am vollkommensten ist. Die Umsetzung in das Chlorid ist deshalb erforderlich, weil ein frisch bereitetes Salz wesentlich intensiver reagiert als ein älteres Präparat. Manchmal wird auch der Umweg über das Acetat eingeschlagen.

Die Rückstände, in denen der zu Metall reduzierte Anteil

des Rhodiums enthalten ist, können auf nassem Wege nicht aufgearbeitet werden, denn eine Lösung des Metalles in Königswasser ist bekanntlich nicht ausführbar. Unter besonderen Bedingungen muß dies bei Glühhitze vorgenommen werden und deshalb ist es ratsam, die rhodiumhaltigen Rückstände bei einer Spezialfabrik wieder auf Natriumrhodiumchlorid umarbeiten zu lassen.

5. Chromlösung

Chromharz läßt sich ganz ähnlich darstellen. Zwar kann man dieses aus verseiftem Kolophonium und Chromalaun oder aus Lärchenterpentin und Chromsäurelösung gewinnen, aber in beiden Fällen stehen die Ausbeuten bedeutend hinter der mit Schwefelbalsam durchgeführten Darstellungsweise zurück. Auch bei der letztgenannten Methode ist die Ausbeute an Harz recht gering, sie beträgt ungefähr ebensoviel wie das Gewicht der angewandten Chromsäure, kann aber infolge ihrer starken Oxydationsfähigkeit, die einen beträchtlichen Teil des Schwefelbalsams zerstört und für die Resinatbildung unbrauchbar macht, nicht gesteigert werden.

Erfahrungsgemäß dürfte es am einfachsten sein, wenn man 1500 g Chromsäureanhydrid in 1,2 Liter kaltem destillierten Wasser löst und diese Lösung sehr langsam in einer Porzellanschale unter beständigem Rühren mit einem Porzellanspatel zu 4,8 kg Schwefelbalsam zusetzt. Dabei tritt sehr schnell eine bedeutende Temperaturerhöhung ein, die sich bis zum Siedepunkt des Wassers steigert, so daß man wegen des damit verbundenen Spritzens sehr vorsichtig zu Werke gehen muß. Nach ungefähr einer halben Stunde ist die Operation beendet, und man erhält nach Verdunstung des Wassers ein Produkt, das sich zwischen den Fingern zerdrücken läßt, ohne daß dabei eine Wasserabscheidung wahrzunehmen ist. Seine Reinigung geschieht in der bekannten Weise, aber ohne Neutralisation mit Soda, denn die gesamte Chromsäure wird bei der Reaktion zu Chromoxyd reduziert. Das ausgefällte, am bequemsten durch Abdekantieren gewonnene Reinharz wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad getrocknet, was recht leicht von statten geht, weil bei dieser Temperatur das Harz zusammensintert und die Flüssigkeitseinschlüsse an der Ober-

fläche austreten, so daß sie leicht abgegossen werden könne und die Trocknung wesentlich beschleunigt wird. Den Gehalt des Harzes an Cr_2O_3, der im Durchschnitt 16% beträgt, ermittelt man durch Glühen einer abgewogenen Substanzmenge, nimmt dann das Harz mit Sassafrasöl auf, löst in der Wärme und stellt die Lösung auf 4% Chromoxyd ein.

6. Wismutlösung

Wie bereits erläutert, kann Wismutresinat nicht mit Hilfe des Schwefelbalsams hergestellt werden, sondern man verwendet an dessen Stelle das nicht sulfurierte Lärchenterpentin, das man mit frisch gefälltem Wismutoxyd reagieren läßt. Andere Darstellungsmöglichkeiten sind bis jetzt nicht bekannt.

Zur Bereitung eines frisch gefällten Wismutoxyds werden 3 kg Wismutnitrat unter Zusatz von 10% reiner konzentrierter Salpetersäure in 6 Liter destilliertem Wasser gelöst und in einer Tonschale auf dem Wasserbade mit einer heißen, möglichst konzentrierten Kalilauge, hergestellt aus 2,3 kg Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge destillierten Wassers, gefällt. Das abgeschiedene Oxyd wäscht man durch Dekantieren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus, saugt ab, trocknet bei 90° und zerkleinert es in einer Reibschale. Man erhält ungefähr 1,5 kg reines Oxyd, das man in einem gut emaillierten Topf auf dem Sandbade mit 3 kg Lärchenterpentin unter zeitweiligem Umrühren bis zum ruhigen Sieden bei etwa 165° eine Stunde lang erhitzt und dann langsam abkühlen läßt. Dabei darf die Masse zur Vermeidung einer Erstarrung nicht völlig erkalten, sondern wird vorher mit Chloroform angerührt, denn dadurch können dann leicht sämtliche harzigen Bestandteile von dem unveränderten Wismutoxyd befreit werden, während in kaltem Zustande die Lösung des Harzes und die damit verbundene Trennung vom Oxyd nur schwierig durchzuführen ist. Am besten behandelt man das Gemisch am Rückflußkühler unter Verwendung von etwa 2,5 kg Chloroform und vermeidet so größere Verluste des Lösungsmittels. Nach dem Erkalten wird diese Lösung vom Wismutoxyd abfiltriert und in dünnem Strahl unter dauerndem Rühren in ein 8 kg Methylalkohol enthaltendes Standgefäß gegossen, wobei das Wismutharz ausfällt. Das über dem Harz befindliche Flüssig-

keitsgemisch wird abgegossen und dieses in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad getrocknet. Ebenso wie das Chromharz sintert es zusammen, so daß auch hier nach Abdekantieren der ausgetretenen Flüssigkeit eine schnelle Trocknung möglich ist. Durch Glühen einer abgewogenen Menge bestimmt man den Gehalt an Bi_2O_3, der im Durchschnitt ungefähr 25% beträgt, und löst das Resinat bei gelinder Erwärmung im Sassafrasöl unter Einstellung der Lösung auf 6% Wismutoxyd. Die Ausbeute an Harz beläuft sich auf etwa 25% des angewandten Nitrats.

In bekannter Weise wird aus den Endlaugen das Chloroform durch Abdestillieren und Wasserzusatz wiedergewonnen, während das als Filterrückstand zurückbleibende Wismutoxyd mit Toluol ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und wieder mit Kalilauge ausgefällt wird.

7. Asphaltlösung

Die zur Erhöhung der Viscosität dienende Asphaltlösung erteilt dem Glanzgold gleichzeitig eine dunklere Farbe, die sich besonders in dünnen Schichten auswirkt und vermöge deren der Porzellanmaler ein Kriterium zur Beurteilung der Stärke der Auflage besitzt. Zur Herstellung löst man 2,5 kg syrischen Asphalt in 7,5 g Chloroform am Rückflußkühler auf einem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten, setzt zu dem Filtrat 2,5 kg Nitrobenzol und destilliert aus diesem Gemisch auf dem Wasserbade die Hauptmenge des Chloroforms ab. Dann gießt man die dicke, noch warme Lösung in eine Porzellanschale und erwärmt nochmals eine Stunde lang auf dem Wasserbade, wobei die letzten Mengen Chloroform verdunsten. Auf diese Weise hinterbleibt ein dickflüssiges, schwarzes Produkt, das man in weithalsige Flaschen füllt und vor dem jeweiligen Gebrauch erst durch Einstellung der Gefäße in warmes Wasser erweichen muß.

8. Kolophoniumlösung

Zur Herabsetzung auf den gewünschten Feingehalt wird das Glanzgold mit einer 50prozent. Kolophoniumlösung verdünnt, deren Herstellung sehr einfach gehandhabt werden kann. 3 kg Kolophonium werden in einer Porzellanschale bei

Wasserbadtemperatur in 3 kg Fenchelöl unter öfterem Umrühren gelöst und noch warm in ein hohes Standgefäß gefüllt. Darin setzen sich die im Kolophonium vorhandenen Verunreinigungen langsam ab, und die darüber stehende klare Lösung kann nach etwa 2 Wochen bequem abgegossen werden. Auf diese Weise umgeht man die sonst übliche Lösung des Kolophoniums in Chloroform, Filtration dieser Lauge und Abdestillieren des Lösungsmittels.

9. Glanzgold

Sind alle Zwischenprodukte vorhanden, so erfolgt ihre Mischung zum eigentlichen Glanzgold. Sehr wesentlich ist dabei die richtige Auswahl und Zusammenstellung der dazu verwendeten Öle. Hauptsächlich kommen dafür Rosmarin-, Campher-, Fenchel- oder Spiköl in Betracht, deren Kombinationsmöglichkeit außerordentlich groß sein kann. Da es zu weit führen würde, alle die brauchbaren Mischungen zu nennen, so sei deshalb nur eine einzige zweckmäßige Komposition wiedergegeben.

Zunächst bringt man das Goldresinat in der Weise in Lösung, daß man entweder in einer 15 Liter fassenden Rollflasche ein Gemisch von Rosmarin- und Fenchelöl vorlegt und in einem Wasserbade bei ungefähr 45° unter beständigem Rühren mittels Maschine das Harz portionsweise durch einen Trichter einträgt oder dieses in seiner Gesamtmenge mit der Ölkomposition übergießt und mit der Maschine schüttelt. In beiden Fällen ist die Manipulation recht langwierig und beansprucht etwa 20 Stunden. Die Quantität der Öle wird nicht nach der Harzmenge berechnet, sondern auf ihren Goldgehalt bezogen. Unter dessen Zugrundelegung ergibt sich für 1 kg 12 prozent. Glanzgold:

267 g Goldharz mit 45% = 120 g Gold,
230 g Rosmarinöl und
98 g Fenchelöl.

Ist die völlige Auflösung des Harzes erfolgt und kein fester Rückstand mehr wahrnehmbar, so bestimmt man zur Sicherheit nochmals den Feingehalt des Gemisches nach der üblichen

Methode und ergänzt auf 1 kg mit den anderen Zusätzen in folgenden Mengenverhältnissen:

12 g Rhodiumlösung,
65 g Wismutlösung,
12 g Chromlösung,
140 g Asphaltlösung,
176 g Kolophoniumlösung.

Nach abermaligem 3—4 stündigen Schütteln ist die vollständige Homogenität eingetreten und das Präparat, wie es zur Dekoration des Porzellans oder des Steinguts gebraucht wird, fertig. Die Verdünnung auf niedrigerprozentige Produkte geschieht durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kolophoniumlösung.

Glanzgold zur Verzieruug des Glases unterscheidet sich von dem für Porzellan verwendeten Präparat dadurch, daß es mit einer anders zusammengesetzten Kolophoniumlösung verdünnt wird. Diese besteht aus 3 kg Kolophonium in 2 kg Terpentinöl und wird in bekannter Weise hergestellt. Außerdem setzt man die Menge der beiden Lötwässer um je 5% herab.

Allgemein sei noch bemerkt, daß es im Interesse einer quantitativen Arbeit zweckmäßig ist, während des ganzen Darstellungsprozesses möglichst wenig mit den Gefäßen zu wechseln, weil dadurch immer kleine Verluste entstehen. Dieser dauert bei Vorhandensein von sämtlichen Zwischenprodukten ungefähr 2 Wochen; mit zwei geschulten Arbeitskräften kann man mit Rücksicht auf die angegebenen Raumverhältnisse eine Monatsproduktion von 50—60 kg erreichen. Die Aufarbeitung aller goldhaltigen Rückstände geschieht durch Veraschung, Behandlung der Asche mit Königswasser, Filtration der Lauge und Fällung des Filtrats mit schwefliger Säure oder Ferrosulfat.

Literatur

Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie XI, 333.
Muspratt, Chemie III, 1846; VIII, 1185.
Sprechsaal 1881, 482; 1887, 345; 1888, 815; 1889, 203, 243, 301, 817; 1890, 901; 1892, 919; 1893, 292, 678, 704, 978, 1025; 1894, 319, 520; 1895, 1073; 1898, 462, 621; 1899, 827, 1121; 1900, 10, 92, 1636; 1901, 768; 1905, 400; 1914, 360: 1927, 182.

Mitteilung aus dem Labor. für Lebensmittel- und Gärungschemie der Techn. Hochschule in Dresden

Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes

Von

A. Heiduschka und **B. Bienert**

(Eingegangen am 20. September 1927)

Angeregt durch die Arbeiten von Hilger, Hilger und Lazarus[1]), C. Schweitzer[2]) und L. Reutter[3]) beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit dem sogenannten Kakaorot, einem den Gerbstoffroten und Phlobaphenen ähnlichen Körper, der in den rohen Kakaobohnen vorkommt. In den Bohnen findet es sich der Hauptmenge nach im Kern, spurenweise in der Schale, während es in den Keimlingen nicht enthalten ist.

Als Ausgangsmaterial für unsere Arbeiten diente uns roher, gerotteter und ungerösteter Arribakakao, dessen Analysenwerte in folgender Tabelle in Form von Mittelwerten zusammengestellt sind.

Da sich die oben angeführten Arbeiten über das Kakaorot, welches in der frischen Bohne nach der bisherigen Annahme zunächst als theobromin- oder coffeinhaltiges Glykosid enthalten ist und erst beim Rotten durch fermentative Spaltung entwickelt wird, zum Teil widersprechen, so gibt z. B. C. Schweitzer als Formel für das Kakaorot $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$, L. Reutter dagegen $C_{60}H_{86}O_{15}N_4$ an, versuchten wir ohne Rücksicht auf das Glykosid in erster Linie das reine Kakarot selbst darzustellen. Nach-

[1]) Apoth.-Ztg. **7**, 649 (1892); Deutsche Vierteljahrsschr. für öffentl. Gesundheitspflege 1893, Heft 3; Pharm. Ztg. **38**, 511; Chem. Zentralbl. **1893**, II, 695.

[2]) Pharm. Ztg. **43**, 380, 389 (1898); Chem. Zentralbl. **1898**, II, 217.

[3]) Compt. rend. **156**, 1842—1844 (1913 I); Schweitzer, Apoth.-Ztg. **52**, 308—312, 322—325, 335—339 (1914); Chem. Zentralbl. **1913**, II, 518; **1914**, II, 169.

Tabelle I. Allgemeine Analysen

Art der Bestimmung	Ganze Bohne	Kern	Schale	Keimling	Bemerkung
Feuchtigkeit	5,90	4,97	11,75	11,92	Die Analysen wurden nach Zipperer, Schokoladenfabrikation, ausgeführt u. die Werte in % alle auf die feuchte, ursprüngliche Substanz bezogen
Asche	4,30	3,59	7,26	8,52	
Gesamtstickstoff	2,306	2,315	1,572	4,660	
Reinprotein	12,78	12,49	9,01	28,13	
Reinfett	44,10	50,98	2,18	3,92	
Rohfett	44,19	51,04	2,21	4,17	
Reduz. Zucker als Glucose	0,39	0,00	7,80	2,18	
Gesamtstärke	5,74	6,02	5,70	14,78	
Rohfaser	2,65	1,93	9,39	2,24	
Theobromin	0,74	0,94	0,34	0,49	
Coffein	0,11	0,08	0,09	0,03	
Rest	23,29	19,00	46,48	27,79	

stehend geben wir die am besten bewährte Darstellungsmethode in kurzen Zügen wieder.

Die rohen, fein gemahlenen Bohnen werden zunächst 8 Tage lang in einem Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert und der lufttrockene Extraktionsrückstand, d. h. das fast gänzlich entfettete Kakaopulver, 5—6 mal über Nacht mit der doppelten Menge 90 prozent. Alkohols stehen gelassen, wodurch das Kakaorot in Lösung geht. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden hierauf im Vakuum bei 20—40 mm im Kohlensäurestrome auf ein kleines Volumen eingeengt und die tief dunkelrote, violettstichige, konzentrierte Lösung 1—2 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein beträchtlicher Bodensatz gebildet, welcher aus geringen Mengen Fett, Salzen, Theobromin, Coffein, Glykosid(?) und einem dunkelvioletten Körper besteht, der seinem ganzen Verhalten nach eine Zwischenstufe zwischen dem Kakarot und seinem farblosen Glykosid ist. Von diesem Bodensatze wird abfiltriert und das Filtrat in überschüssiges, wäßriges, neutrales Bleiacetat gegossen, wobei sich sofort die Bleiverbindung des Kakaorotes in feinen, grünen Flocken abscheidet. Nach 1—2 Stunden filtriert man durch ein mit frisch gefälltem Bleisulfat gedichtetes Papierfilter und erhält auf diese Weise in verhältnismäßig kurzer Zeit ein fast vollkommen klares Filtrat, was ohne dieses

einfache Hilfsmittel nicht möglich ist. Der Bleiniederschlag wird auf dem Filter möglichst rasch mit viel kochendheißem Wasser ausgewaschen, scharf abgesaugt, noch feucht mit 90 prozent. Alkohol aufgeschwemmt und in einem Kolben unter häufigem Umschwenken durch Einleiten von gasförmiger, schwefliger Säure zersetzt. Das Bleisulfat und das frisch gebildete Bleisulfit läßt man über Nacht in einem engen Standzylinder absitzen, hebt dann mit Hilfe der Saugpumpe und einer großen Pipette die schön hellrot gefärbte, alkoholische Lösung ab, filtriert vorsichtshalber außerdem noch durch ein Schottsches Glasfilter und engt das klare Filtrat wieder im Vakuum bei 20—40 mm im Kohlensäurestrom auf ein sehr kleines Volumen ein. Das Kakaorot wird nun durch 25 prozent. Salzsäure aus seiner kolloidalen Lösung abgeschieden, da ein Auskrystallisieren, wie L. Reutter angibt, nicht beobachtet werden kann. Man gießt am besten unter ständigem Umrühren die eingeengte Lösung in die mit Eis gekühlte Salzsäure. Nach einigem Stehen hat sich ein Teil des Farbstoffs, die Menge ist je nach der Konzentration der Lösung sehr wechselnd, abgeschieden und wird auf einem großen Schottschen Glasfilter gesammelt, vorsichtig mit Wasser gedeckt und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium und Ätzkali auf dem Filter getrocknet. Nach 1—2 Tagen ist die Oberfläche des Kakaorotes dunkelrot und glänzend geworden und die Substanz kann dann ohne Schwierigkeit vom Filter losgelöst, verrieben und über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum weiter getrocknet werden. Aus der stark salzsauren Mutterlauge kann durch Eindampfen im Vakuum bei 15—20 mm im CO_2-Strom noch ein sehr großer Teil des Kakaorotes gewonnen werden, doch ist dieses zweite Produkt nicht mehr so rein und mehr ziegelrot gefärbt. Eine weitere Reinigung der so gewonnenen Substanzen ist vollkommen zwecklos, da man nur Gefahr läuft, daß sich das Kakaorot weiter verändert. Sämtliche Arbeiten, mit Ausnahme der Filtration des Bleiniederschlages, sind tunlichst in einer Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Die Gesamtausbeute, berechnet auf die ursprüngliche, nicht entfettete Kakaobohne, beträgt 1,2—1,6 %, der Gehalt der Bohne an Kakaorot dürfte 1,8—2,0 % betragen. Wir betrachten den nach dem oben angegebenen Verfahren gewonnenen Stoff auf Grund seiner

Eigenschaften als das eigentliche Kakaorot, können aber, abgesehen vom Glykosid und dem violetten Körper, noch nicht mit Sicherheit angeben, ob es schon in dieser Form in der Bohne enthalten ist, oder bei der Gewinnung durch Umwandlung aus einem primären Produkte entsteht. Das Kakaorot beeinflußt die Farbe des Kakaos nicht wesentlich; die davon befreiten Rückstände sind nur ein klein wenig heller gefärbt als das entfettete Ausgangsmaterial.

Das reine Kakaorot bildet in fein verriebenem Zustande ein amorphes, schwach violettstichiges, schönes rotes Pulver und besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech allmählich unter Bildung übelriechender Dämpfe. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle II. Löslichkeit des Kakaorotes

Lösungsmittel	kalt	heiß
Aceton	leicht löslich, rot	dasselbe
Amylalkohol	unlöslich	spurw. löslich
Anilin	leicht löslich, rot	dasselbe
Äther	unlöslich	„
Äthylalkohol	sehr leicht löslich, rot	„
Benzol	unlöslich	„
Chloroform	„	„
Essigsäureäthylester	„	„
Eisessig	sehr wenig löslich, rot	wenig löslich, rot
Methylalkohol	sehr leicht löslich, rot	dasselbe
Nitrobenzol	unlöslich	„
Phenol	—	sehr wenig löslich
Pyridin	leicht löslich, rot	dasselbe
Schwefelkohlenstoff	spurw. löslich	„
Tetrachlorkohlenstoff	unlöslich	spurw. löslich
Toluol	„	dasselbe
Xylol	„	„
Wasser	sehr wenig lösl., gelbrot	löslich, gelbrot

Mit verdünnten Mineralsäuren gibt Kakaorot in alkoholisch-wäßriger Lösung eine Aufhellung, in Sodalösung löst es sich mit schön dunkelroter Farbe, während es sich in verdünnten, wäßrigen Alkalien mit prachtvoll grüner Farbe löst, die aber sofort unter Zersetzung und Dunkelfärbung verschwindet. Es reagiert gegen Lackmus neutral, besitzt einen eigenartigen, zusammenziehenden Geschmack und enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Prüfung auf Stickstoff, Schwefel

und Chlor, die mit 12 verschiedenen Produkten ausgeführt wurde, verläuft absolut negativ. Wechselnde, sehr geringe Mengen Stickstoff enthielten nur die anfangs von uns ohne das Bleisalz direkt aus der alkoholischen Lösung dargestellten Substanzen, so daß die Angabe L. Reutters, daß das Kakaorot stickstoffhaltig sei, nur auf Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Die mit den über das Bleisalz gewonnenen Substanzen vorgenommene Capillaranalyse ergibt, daß es sich um einheitliche Körper handelt.

Die Elementaranalysen des Kakaorotes, das im trockenen Zustande äußerst hygroskopisch ist, wurden mit verschiedenen Produkten, die über konz. Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden, ausgeführt:

0,1432 g gaben 0,0610 g H_2O und 0,3202 g CO_2.
Daraus: H = 4,76%. C = 60,98%.

0,1000 g gaben 0,0424 g H_2O und 0,2236 g CO_2.
Daraus: H = 4,75%. C = 60,98%.

0,0958 g gaben 0,0407 g H_2O und 0,2142 g CO_2.
Daraus: H = 4,75%. C = 60,98%.

0,1119 g gaben 0,0472 g H_2O und 0,2495 g CO_2.
Daraus: H = 4,72%. C = 60,81%.

0,1012 g gaben 0,0421 g H_2O und 0,2264 g CO_2.
Daraus: H = 4,66%. C = 61,01%.

0,1838 g gaben 0,0794 g H_2O und 0,4112 g CO_2.
Daraus: H = 4,83%. C = 61,01%.

Im Mittel bekamen wir also folgende Werte:

C = 60,96%, H = 4,75%, O = 34,29%.

C. Schweitzer erhielt:

C = 52,84%, H = 5,72%, O = 41,44%.

L. Reutter erhielt:

C = 48,68%, H = 6,08%, O = 43,82%, N = 1,42%.

Die Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Methode der Bestimmung der Siedepunktserhöhung nach Beckmann mit Methylalkohol ausgeführt wurde, ergab vollkommen unbrauchbare Werte. Allen Beobachtungen nach befindet sich das Kakaorot in organischen Lösungsmitteln und in Wasser kolloidal gelöst.

Polarimetrisch konnte das Kakaorot nicht untersucht

werden, da seine alkoholische Lösung zu stark gefärbt ist; vermutlich ist es optisch inaktiv.

Färbungsversuche mit Wolle, Baumwolle und Seide, mit und ohne Beizen, zeigen, daß Kakaorot keine färbenden Eigenschaften besitzt. Das Spektrum der alkoholischen Lösung zeigt zunächst eine vollständige Absorption von Orange bis Violett, bei stärkerer Verdünnung tritt allmählich Aufhellung im Orange und dem ersten Teile des Violetts ein, bis schließlich auch die verschwommenen, breiten Absorptionsstreifen im Grün und dem zweiten Teile des violetten Spektrums allmählich ganz verschwinden. Am ausgeprägtesten ist die Absorption im Grün, doch konnte auch hier keine Auflösung in einzelne Linien erhalten werden.

Kocht man Kakaorot längere Zeit mit Wasser oder stark verdünnter Schwefelsäure oder erhitzt man es damit im Autoklaven bei 130—140°, so tritt keine Abspaltung von Zucker ein. Es konnte weder die Bildung einer Monose, noch die Bildung von Glucuron- und Galakturonsäure oder Furfurol beobachtet werden. Dagegen tritt ein sehr unangenehmer Geruch und in sehr geringen Mengen eine mit Wasserdämpfen flüchtige, farblose Substanz auf, die vielleicht aus einer Verunreinigung entsteht, und reduzierende Eigenschaften besitzt, jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht identifiziert werden konnte. Sie reduziert sehr stark Fehlingsche Lösung, schon in der Kälte langsam ammoniakalische Silbernitratlösung, gibt mit Diazobenzolsulfosäure eine deutliche Reaktion auf Aldehyde, mit Benzoylchlorid und Natronlauge einen flockigen Niederschlag und mit alkoholischem α-Naphthol und Schwefelsäure eine Violettfärbung, reagiert aber nicht eindeutig mit fuchsinschwefliger Säure, Feders Reagens, Phloroglucin und Phenylhydrazin. Die Reaktion mit Hydroxylamin, Natronlauge, Pyridin, Brom und Wasserstoffsuperoxyd auf Ketogruppen ist negativ. Abgesehen von diesem Stoff, geht das Kakaorot bei der Behandlung mit Wasser oder Schwefelsäure in dunkelrote, rotbraune, bei stärkerer Einwirkung in schwarzbraune bis schwarze Produkte über.

Die schwarzbraunen und schwarzen Produkte zeigen alle Eigenschaften der Huminsäuren und lassen sich z. B. in einen in Ammoniak löslichen und unlöslichen Anteil zerlegen, welche

beide nach der Behandlung mit Ammoniak stickstoffhaltig sind, während die primären, rotbraunen Produkte ganz anderer Natur sind, und sich durch Methylalkohol in einen darin leicht löslichen und unlöslichen Anteil zerlegen lassen.

Der in Methylalkohol leicht lösliche Anteil steht dem Kakaorot näher und ist als eine Reihe von Übergangsprodukten zu dem in Methylalkohol unlöslichen Anteil aufzufassen, welcher auch in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich ist und sogar von Kalilauge nur schwer angegriffen wird.

Das in Methylalkohol lösliche Produkt enthält:

$$H = 4{,}45\,\%, \qquad C = 63{,}19\,\%,$$

der unlösliche Körper:

$$H = 4{,}23\,\%, \qquad C = 63{,}82\,\%.$$

Die Ergebnisse dieser Versuche stehen also auch nicht im Einklang mit den Angaben von L. Reutter, der bei der Spaltung von Kakaorot mit verdünnten Säuren einen rechtsdrehenden Zucker gefunden haben will.

Wesentlich interessantere Ergebnisse als bei den vorangehenden Arbeiten wurden bei der Behandlung des Kakaorotes mit Kalilauge erzielt. Diese Spaltungsversuche wurden mit 2 n-Kalilauge (3 Stunden bei 100°), 25 prozent. Kalilauge (6 Stunden bei 150°), festem Ätzkali ($^3/_4$ Stunde bei 190—220° und $2\,^1/_2$ Stunden bei 220—250°) und mit alkoholischer 2 n-Kalilauge ($^1/_2$ Stunde gekocht) ausgeführt. Die Spaltung mit alkoholischer Kalilauge ist unzweckmäßig, da sich dabei eine in starkem Alkohol unlösliche Kaliumverbindung des Kakaorotes bildet. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmassen verfuhren wir ähnlich wie Hoppe-Seyler[1]) bei seinen Arbeiten über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Huminstoffe und konnten mit Sicherheit die Bildung von Essigsäure, Protocatechusäure und eines Phloroglucinderivates nachweisen. Außerdem entsteht bei höherer Temperatur vermutlich Ameisensäure und nur sehr geringe Mengen von Brenzkatechin.

Da die Zerlegung in die oben genannten Stoffe nur zu einem sehr kleinen Teile geschieht, der größte Teil des Kakaorotes jedoch in braune bis schwarzbraune Produkte übergeführt wird, die zu sehr starker Schmierenbildung Anlaß geben.

[1]) Vgl. Hoppe-Seyler **13**, 85.

machte uns der Nachweis des Phloroglucinderivates besondere Schwierigkeiten, vor allem auch dadurch, daß es infolge seiner Löslichkeitsverhältnisse mit in die anderen Fraktionen und nicht, wie erwartet, in die Phenolfraktion übergeht. Zu seiner Isolierung wurden bei einem Ansatz von 20 g Kakaorot die schmierigen Rückstände der Carbonsäure- und Oxalsäurefraktion in Wasser gelöst und mit Bleiacetat im Überschuß gefällt. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der vereinigten Auschüttelungen blieb das Phloroglucinderivat in geringen Mengen als schwach gelber Rückstand zurück.

Ein Teil dieses Rückstandes gab in Wasser gelöst folgende Reaktionen:

1. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.
2. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird stark reduziert.
3. Die Fichtenspanreaktion ist deutlich positiv.
4. Die Reaktion mit alkoholischer Vanillinsalzsäure ist sehr stark positiv.
5. Mit Anilinnitrat und salpetriger Säure tritt eine sehr stark positive Reaktion ein.
6. Mit Eisenchlorid tritt keine erkennbare Reaktion ein.
7. Die Lösung schmeckt zuerst deutlich süß, dann stark bitter und zusammenziehend.

Von dem restlichen Teile des Rückstandes, der infolge der geringen Mengen nicht weiter gereinigt werden konnte, da der größte Teil der Substanz durch die Schmieren, die ein sehr häufiges Ausschütteln und Waschen bedingen, verloren geht, wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Die Substanz färbt sich schon bei 150—160° bräunlich und schmilzt um 165°.

Der Schmelzpunkt dieses Phloroglucinderivates deutet auf 2,4,6-Trioxy-1,3,5-trimethylbenzol, welches bei 184° schmilzt und auf 2,4,6-Trioxy-1,3-dimethylbenzol hin. Da aber das erste Derivat keine Fichtenspanreaktion gibt, was bei unserem Stoff jedoch der Fall ist, und obendrein alle anderen Reaktionen auf 2,4,6-Trioxy-1,3-dimethylbenzol hinweisen, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu 161—163° angegeben wird, nehmen wir an, daß bei der Kalischmelze von Kakarot nur das Dimethylderivat entstanden sein kann.

Die rohe Protocatechusäure, die dunkelbraun gefärbt war

und nach zweimaligem Umkrystallisieren in ganz schwach gelb gefärbten schönen Nadeln erhalten wurde, gab alle bekannten Reaktionen auf Protocatechusäure und besaß einen Schmelzpunkt von 193—195° gegenüber 198° der reinen Säure.

Die Essigsäure wurde einwandfrei durch den Geruch, ihr schwer lösliches Silbersalz und die Kakodylreaktion nachgewiesen.

Bemerken möchten wir noch, daß beim Ansäuern der Kalischmelzen ein höchst unangenehmer Geruch nach Indol oder Skatol auftritt, doch konnte der Träger desselben, welcher mit Wasserdampf flüchtig ist, nicht gefaßt werden.

Die Hauptmenge des Kakaorotes geht (vgl. oben) bei der Behandlung mit Kali in braune bis schwarzbraune Stoffe über, die sich genau so verhalten wie die von Hoppe-Seyler (vgl. oben) beschriebenen Hymatomelansäuren und auch nahezu dieselbe Zusammensetzung zeigen. So konnte z. B. der Rückstand der Spaltung mit 2 n-KOH (3 Stunden bei 100°) in einem in Aceton schwer und leicht löslichen Teil zerlegt werden.

Der in Aceton leicht lösliche Teil gab:

$$H = 4{,}24\,\%, \qquad C = 64{,}38\,\%.$$

Der in Aceton schwer lösliche Teil gab:

$$H = 4{,}55\,\%, \qquad C = 64{,}59\,\%.$$

Hoppe-Seyler findet für seine Hymatomelansäuren:

I. $H = 4{,}29\,\%$ und $C = 65{,}30\,\%$.
II. $H = 4{,}19\,\%$ und $C = 64{,}64\,\%$.

Der überaus leichte Übergang des Kakaorotes bei der Behandlung mit Kali in diese schwarzbraunen Produkte zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit den Gerbstoffroten, die ebenfalls sehr leicht bei der gleichen Behandlung in Huminstoffe übergehen. Man kann deshalb fast vermuten, daß Kakaorot und Gerbstoffrote, welche als Catechinderivate aufzufassen sind, einerseits und Huminstoffe andererseits eine ähnliche Konstitution besitzen müssen.

Erwähnen möchten wir noch, daß der Bleigehalt der Bleiverbindung des Kakaorotes, welche leicht durch Säuren, Laugen und siedendes Essigsäureanhydrid, durch letzteres unter Acetylierung, zersetzt wird, aber sonst in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, 41,98% beträgt.

Mit Pyridin und Acetylchlorid oder Benzoylchlorid behandelt, gibt Kakaorot ein bräunlichgelbes Acetyl- und ein bräunlichgelbes Benzoylderivat, welche durch Umlösen mit Aceton und Alkohol gereinigt werden können.

Mit Zinkstaub trocken destilliert, liefert Kakaorot eine minimale Menge eines gelbgrünen, öligen Destillats. Während Kakaorot gegen anderweitige Reduktionsmittel beständig zu sein scheint, wird es von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen. Mit Kaliumpermanganat gibt es in verdünnter, schwefelsaurer Lösung auch in der Kälte sofort vollständige Entfärbung, in alkalischer Lösung tritt zuerst Manganat, später, vor allem beim Erwärmen, weitere Oxydation auf. Mit Wasserstoffsuperoxyd reagiert es in schwefelsaurer Lösung ganz träge, in alkalischer Lösung dagegen tritt sofort Oxydation zu einem in Säuren unlöslichen rötlichbraunen, in Alkalien mit dunkelroter Farbe löslichen Körper ein, den man auch erhält, wenn man Kakaorot einige Zeit mit Kalilauge an der Luft kocht. Erhitzt man die alkalische Lösung von Kakaorot mit Wasserstoffsuperoxyd, so tritt Oxydation bis zur Gelbfärbung ein. Verdünnte Salpetersäure gibt beim Erhitzen erst einen flockigen, gelbbraunen Körper, der dann weiter oxydiert wird, bis eine dunkelgelbe Lösung erhalten wird.

Auf Grund der Analyse wird für das Kakaorot annähernd die Formel $C_{17}H_{16}O_7$ erhalten.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$:		Gefunden:
C	61,44	60,96 %
H	4,82	4,75 „

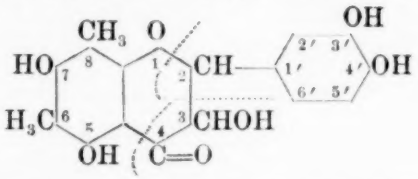
Bedenkt man, daß das Kakaorot weder krystallisiert und daher nicht weiter gereinigt werden kann, noch einen Schmelzpunkt besitzt und außerdem sehr stark hygroskopisch ist, so kann man wohl behaupten, daß mit Rücksicht auf die Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $(C_{17}H_{16}O_7)_x$ der Wirklichkeit ziemlich nahe kommt.[1])

Eine weitere Stütze findet diese Formel in den erhaltenen Spaltprodukten, da sich daraus, abgesehen von noch anderen Möglichkeiten, folgende Strukturformel ableiten läßt, die auch

[1]) Die Formel von C. Schweitzer, $C_{17}H_{12}(OH)_{10} = C_{17}H_{22}O_{10}$, läßt sich auflösen zu $C_{17}H_{16}O_7 + 3H_2O$, was unsere Annahme bestätigt.

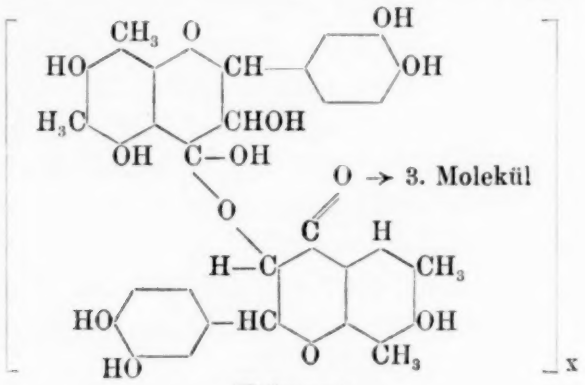
den Beziehungen der Gerbstoffrote zu den Catechinen gerecht wird:

$C_{17}H_{16}O_7$ = 3′,4′,3,5,7-Pentaoxy-6,8-dimethyl-2,3-dihydroflavonol:



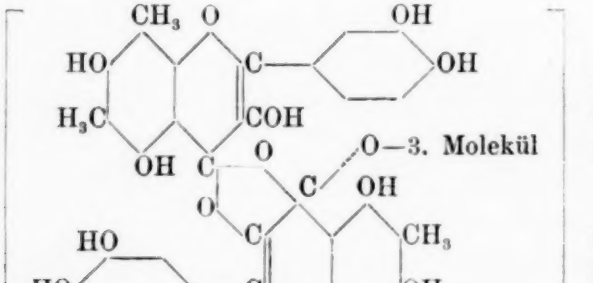
Man kann natürlich auch die Stellung des 3-Hydroxyls nach 2 verlegen.

Das hohe Molekulargewicht könnte man sich vielleicht auf Grund folgender Verkettung entstanden denken:



Kakaorot

Den dunkelroten unlöslichen Rückständen, welche bei der Behandlung des Kakaorotes mit Wasser und Schwefelsäure entstehen, wäre dann auf Grund der Elementaranalyse folgende Formulierung zu geben:



Berechnet:
C = 63,5 %
H = 4,2 „

Gefunden:
C = 63,82 %
H = 4,23 „

Inwieweit diese Annahmen berechtigt sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

Von

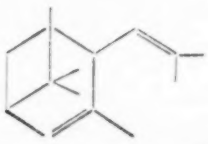
Ernst Deussen

3. Abhandlung

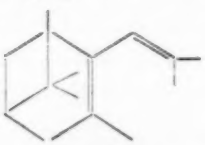
(Eingegangen am 21. September 1927)

I. Caryophyllen

In meiner letzten Abhandlung[1]) hatte ich in Abänderung der von Semmler für β-Caryophyllen aufgestellten Formel folgende vorgeschlagen:



Nach der von Semmler gegebenen Formulierung:



stehen die beiden Doppelbindungen in Konjugation, was mit der Beobachtung nicht in Übereinstimmung zu bringen ist daß α,β-Caryophyllen durch Na + Amylalkohol bei 170° nicht hydriert wird. Da eine Hydrierung von α,β-Caryophyllen und von γ-Caryophyllen nach dem Paalschen Verfahren nur bis zu einem Dihydroprodukt führt und da ferner die Umwandlung des blauen β-Caryophyllennitrosits in das farblose Nitrosit und die Rückverwandlung desselben in das blaue[2]) mit den Vorgängen, die Jul. Schmidt beim blauen Trimethyläthylennitrosit

[1]) Dies. Journ. [2] **114**, 63 (1926).
[2]) Dies. Journ. [2] **114**, 74 (1926).

beobachtet hat, in Parallele zu setzen sind, so schlug ich aus diesen und anderen Gründen vor, die Doppelbindung, welche nach dem Paalschen Verfahren mit Pd hydrierbar ist und durch N_2O_3 abgesättigt werden kann, in die Seitenkette zu verlegen. Die von Semmler aufgestellte γ-Caryophyllenformel weist keine Konjugation der beiden Doppelbindungen auf, wie die folgende Formel zeigt:

Auch diese Formel abzuändern, lag bis jetzt kein Grund vor. Nach dem zurzeit vorliegenden Untersuchungsmaterial ist bei beiden Kohlenwasserstoffen die Doppelbindung der Seitenkette in ihrer Lage festgelegt, mit anderen Worten: ist die Konstitution der Seitenkette beim γ-Caryophyllen gesichert, so ist sie es auch beim β-Caryophyllen.

Die im folgenden näher beschriebenen Versuche[1]) geben 1. weiteren Aufschluß über die Natur der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen und 2. Unterlagen für die Konstitution der Seitenkette.

1. In meiner zweiten Abhandlung hatte ich vom α,β- und γ-Caryophyllen verschiedene Quecksilberadditionsverbindungen beschrieben, die beim Schütteln der Kohlenwasserstoffe mit wäßriger Mercuriacetatlösung bei einer Temperatur unter 0° erhalten wurden; durch Umsetzung mit Halogenalkali, besonders mit Jodkali, konnten sie in wohldefinierte Quecksilberhalogenverbindungen übergeführt werden. Bei dieser Gelegenheit wies ich darauf hin, daß die mit Mercuriacetat reagierende Doppelbindung in der Seitenkette anzunehmen wäre. Ganz erheblich gestützt wird diese Annahme durch folgende Beobachtungen. Hydriert man ein aus Rohcaryophyllen gut ausfraktioniertes α,β-Caryophyllen nach Paal mit Pd, so erhält man ein 25° nach links drehendes Dihydrocaryophyllen, dessen Molekularrefraktion und Verhalten gegen Bromeisessig[2]) auf

[1]) Der Anteil der Herren Hacker und Weiss (vgl. Inaug.-Diss. Leipzig 1927) ist aus dem experimentellen Teile vorliegender Mitteilung zu ersehen.

[2]) Vgl. Ober, Inaug.-Diss. Leipzig 1923; dies. Journ. [2] **114**, 83 (1926).

das Vorhandensein einer Doppelbindung im Molekül mit Sicherheit hinwies. Wird dieser hydrierte Kohlenwasserstoff mit Permanganat in wäßriger Lösung bei 0° bis +5° behandelt, so bleibt nach Versuchen des Herrn Ober, abgesehen von ganz geringen Mengen Kalicarbonat und -oxalat, die entstehen, das Hydrierungsprodukt unverändert. Oxydiert man in dieser Weise α,β-Caryophyllen, so liefert es größere Mengen Kaliumoxalat und -carbonat neben dem optisch aktiven Glykol $C_{15}H_{24}O_4(C_{15}H_{22}O_4)$.[1]) Hieraus ergibt sich eine größere Beständigkeit des Dihydroproduktes gegen Oxydation. Führt man das einheitlich zusammengesetzte γ-Caryophyllen mit Wasserstoff und Pd in das γ-Dihydrocaryophyllen über und läßt in der oben angegebenen Weise Quecksilberacetat bei einer Temperatur unter 0° einwirken, so bildet sich nicht wie beim γ-Caryophyllen und beim α,β-Caryophyllen ein Quecksilberadditionsprodukt, sondern das γ-Dihydrocaryophyllen wird unverändert wiedergewonhen. Diese Tatsachen sprechen mit ziemlicher Sicherheit dafür, daß die Doppelbindung, die durch Wasserstoff nach dem Paalschen Verfahren abgesättigt wird und Mercuriacetat addiert, sich in der Seitenkette des Moleküls befindet.

Von Interesse ist das Verhalten des optisch aktiven Caryophyllendihydrochlorids bei der Grignardierung. Vorauszuschicken wäre, daß das Dihydrochlorid sowohl aus dem β- wie aus dem γ-Caryophyllen durch HCl-Gas in ätherischer Lösung entsteht.[2]) Diesem Verhalten wird die Semmlersche Formel für β- und γ-Caryophyllen gerecht. Das Caryophyllendihydrochlorid kann man danach als ein Derivat des β- wie des γ-Caryophyllens bezeichnen. Da das Dihydrochlorid in der für Grignardierung üblichen Anordnung nicht mit Mg in Reaktion zu bringen war, so wurde die Versuchsanordnung, wie sie A. Hesse[3]) beim Pinenhydrochlorid angibt, benutzt. Wird nach dieser Modifikation das Caryophyllendihydrochlorid mit dem Grignardreagens umgesetzt, so erhält man als Hauptprodukt ein optisch schwach links drehendes Dihydrocaryo-

[1]) Vgl. z. B. Ann. Chem. **359**, 258 (1908).
[2]) Ann. Chem. **388**, 154 (1912).
[3]) Ber. **39**, 1127 (1906).

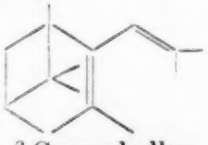
phyllen, das leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt; Brom wird sofort entfärbt, die Molekularrefraktion weist auf eine Doppelbindung hin. Dieses Dihydrocaryophyllen liefert im Gegensatz zu dem γ-Dihydrocaryophyllen mit wäßriger Mercuriacetatlösung bei 0° eine Quecksilberadditionsverbindung, die nach Umsetzung mit KJ ein krystallinisches Jodquecksilberprodukt gibt, das deutlich verschieden von der Jodquecksilberverbindung des γ-Caryophyllens[1]) ist.

Um das Verhalten der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen noch weiter zu prüfen, ließen wir nach dem Vorgange von Buchner[2]) Diazoessigsäureäthylester auf γ-Caryophyllen einwirken. Buchner hat gezeigt, daß dieser Ester sich an die Doppelbindung, z. B. von Pinen, Camphen, in Form eines Dreiringes anlagert; durch Oxydation des Kondensationsproduktes mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure gelangte er zu Cyclopropansäuren, die einen Rückschluß auf die Konstitution der Doppelbindung des Pinens und Camphens zuließen. Wir erhielten den erwarteten γ-Caryophyllencyclopropansäureäthylester, der ohne Zersetzung nur im Hochvakuum destillierbar war; er entfärbte Brom. Bei der Oxydation des verseiften Esters mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure gelang uns wegen Materialmangels nur die as-Dimethylbernsteinsäure mit Sicherheit nachzuweisen, woraus hervorgeht, daß im γ-Caryophyllen ein dimethyliertes C-Atom vorhanden ist. Der γ-Caryophyllencyclopropansäureester enthält noch eine Doppelbindung. Diese wurde nach dem Paalschen Verfahren mit Wasserstoff abgesättigt und zum Vergleiche unter den gleichen Versuchsbedingungen das γ-Caryophyllen, das, wie früher nachgewiesen, durch Wasserstoff bei Anwendung von Pd nur bis zum γ-Dihydrocaryophyllen hydriert werden kann. Es zeigte sich, daß der γ-Caryophyllencyclopropansäureester unter diesen Bedingungen 2 Atome H aufnimmt, jedoch langsamer als γ-Caryophyllen. Es bleibt noch unentschieden, an welche Doppelbindung des γ-Caryophyllens sich der Diazoessigsäureester anlagert; wegen Materialmangels mußte auch die Einwirkung von Mercuriacetat auf den Ester bei 0° unterbleiben.

[1]) 2. Abhandlung: Dies. Journ. [2] **114**, 97 (1926).
[2]) Ber. **46**, 762 und 2680 (1913).

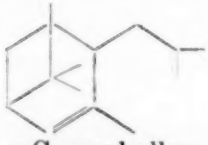
Ein analoger Versuch mit γ-Dihydrocaryophyllen hatte nämlich gezeigt, daß dieser hydrierte Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit Mercuriacetatlösung bei 0° im Gegensatze zum γ-Caryophyllen und zu dem durch Grignardierung von Caryophyllendihydrochlorid gewonnene Dihydrocaryophyllen zum größten Teile unverändert zurückgewonnen wurde, woraus geschlossen werden kann, daß das aus γ-Caryophyllen nach dem Paalschen Verfahren dargestellte Dihydrocaryophyllen in der Seitenkette, das aus Caryophyllendihydrochlorid durch Grignardierung gewonnene höchstwahrscheinlich im Ringe hydriert ist.

2. Vor längerer Zeit hat Semmler[1]) das wenig einheitliche Rohcaryophyllen ozonisiert und das entstandene Ozonid, um eine Spaltung desselben herbeizuführen, mit Eisessig erhitzt. An Spaltstücken erhielt er außer Formaldehyd eine Säure $C_8H_{14}O_2$, eine Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ und eine Diketocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$, ferner ein Keton $C_{10}H_{18}O$, ein Diketon $C_{12}H_{20}O_2$, ein Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$ und eine Verbindung $C_{11}H_{18}O_2$ (Ketoaldehyd?). Da die meisten der angeführten Spaltprodukte durch Oxydation in die der Pinsäure ($C_9H_{14}O_4$) nahestehenden Caryophyllensäure $C_9H_{14}O_4$[2]) übergeführt werden konnten, nahm Semmler für das β- und γ-Caryophyllen die beiden eingangs erwähnten Formeln an:



β-Caryophyllen
(Semmlers Terpinolentyp)

und

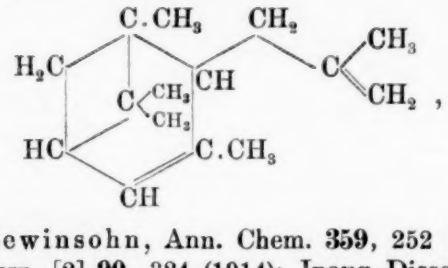


γ-Caryophyllen
(Limonentyp)

Die Semmlerschen Ozonisierungsversuche leiden an zwei Fehlern: 1. besteht das Rohcaryophyllen aus mehreren Kohlenwasserstoffen und 2. wurde das entstandene, aber nicht isolierte Ozonid mit Eisessig erhitzt, da nur auf diese Weise sich eine Spaltung ermöglichen ließ. Wir gingen deshalb vom γ-Caryophyllen aus, das bei der Darstellung des blauen β-Nitrosits aus fraktioniertem Rohcaryophyllen in den Mutterlaugen zurückbleibt und nach Reinigung recht einheitlich zusammengesetzt

[1]) Ber. **44**, 3657 (1911).
[2]) Vgl. 2. Abhandlung: Dies. Journ. [2] **114**, 65 und 79 (1926).

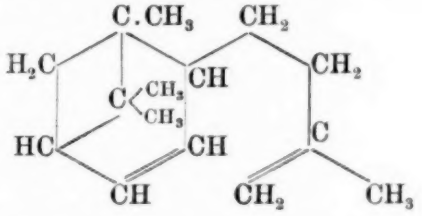
ist[1]); es enthielt nur Spuren von α-Caryophyllen. $[\alpha]_D$ betrug $-24{,}15^0$; reinstes γ-Caryophyllen, aus β-Nitrosit und siedendem Alkohol dargestellt, hat nach früheren Untersuchungen[2]) $[\alpha]_{D_{19^0}} = -26{,}17^0$. Das bei der Ozonisierung in Chloroformlösung erhaltene Ozonid hatte die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_6$ und stellte ein weißes, amorphes Pulver dar, in Alkohol, Äther u. a. ohne Rückstand löslich: $[\alpha]_D = +23{,}40^0$ (in Chloroform). Die Drehungsrichtung ist also die gleiche wie beim γ-Caryophyllencyclopropansäureäthylester $[\alpha]_D = +38{,}12^0$, dessen Hydrierungsprodukt ($[\alpha]_{D_{20^0}} = +13{,}43^0$, in Alkohol) und beim Caryophyllendihydrochlorid ($[\alpha]_{D_{18^0}} = +56{,}31^0$, in Chloroform). — Die Zersetzung des Ozonids ging im Gegensatze zu dem von Semmler dargestellten beim Einleiten von Wasserdampf glatt vor sich. In dem mit Wasserdampf übergehenden Anteile waren außer geringen Mengen Formaldehyd Ameisensäure und zu etwa 2% (auf angewandtes Caryophyllen bezogen) ein fruchtartig riechendes Öl enthalten von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O$, das Ketonnatur besaß. Die Bildung dieses Ketons ist vermutlich auf eine bisher übersehene Verunreinigung des γ-Caryophyllens zurückzuführen. Bei Verarbeitung größerer Mengen des Kohlenwasserstoffs oder bei Anwendung von reinstem γ-Caryophyllen (aus β-Nitrosit und Alkohol) wird sich dieser Befund aufklären lassen. In dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile wurden Bernsteinsäure und ein Monoketon $C_{10}H_{16}O_3$ nebst einem öligen Säuregemisch nachgewiesen, dessen Zusammensetzung noch aussteht. Für die Konstitution des γ-Caryophyllens ist der Nachweis von Formaldehyd bzw. Ameisensäure und von Bernsteinsäure von Bedeutung. Die Bildung von Formaldehyd steht im Einklang mit der von Semmler für γ-Caryophyllen gegebenen Konstitution



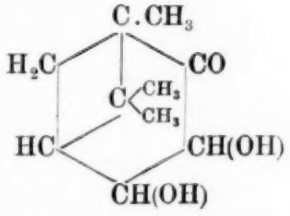
[1]) D. mit A. Lewinsohn, Ann. Chem. **359**, 252 (1908) und mit K. Meyer, dies. Journ. [2] **90**, 324 (1914); Inaug.-Dissertation Meyer, Leipzig 1912.

[2]) D. mit Lewinsohn, Ann. Chem. **359**, 252 (1908).

dagegen nicht die Bildung von Bernsteinsäure, die im Caryophyllenmolekül zwei benachbarte CH_2-Gruppen voraussetzt. Wenn man den Vierring in dem Ringsystem als gegeben annimmt, so wird der Bildung von Bernsteinsäure nur die folgende Formel für γ-Caryophyllen entsprechen:

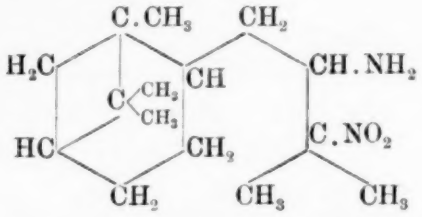


Dem Monoketon $C_{10}H_{16}O_3$ wäre dann die noch näher zu prüfende Formel zu geben:



Die mit Caryophyllendihydrochlorid angestellten Grignardierungsversuche wurden, da derartige Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe noch nicht bekannt geworden sind, auf das reaktionsfähige blaue β-Caryophyllennitrosit ausgedehnt. Mit Phenyl- und Äthylmagnesiumbromid reagiert es ziemlich heftig. Um die Umsetzung des blauen Nitrosits vollständig zu machen, wurde ein Überschuß an Grignardreagens genommen. Die Zersetzung des Grignardierungsproduktes ergab ein gefärbtes zähes Öl, dessen e i n Bestandteil basischen Charakter besaß und nur in Form seines Sulfats rein erhalten werden konnte. Die dem Sulfat zugrunde liegende Verbindung hatte die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}NONH_2$. Bemerkenswert an dieser Verbindung ist folgendes. Während nach früheren Untersuchungen die NO_2-Gruppe im blauen Nitrosit durch Natriumalkoholate leicht ausgetauscht wird durch die Alkoxygruppe und die noch vorhandene NO_2-Gruppe durch nascierenden Wasserstoff nicht reduziert werden konnte, bleibt bei der Grignardierung die NO_2-Gruppe erhalten, während NO zu NH_2 reduziert wird unter gleichzeitiger Hydrierung der im blauen Nitrosit vorhandenen Äthylenbindung. Reduktionen von N-hal-

tigen Verbindungen durch Grignards Reagens sind ja schon verschiedentlich beobachtet worden. Den gleichen basischen Körper $C_{15}H_{26}NO_2NH_2$ erhielten wir, als H_2S-Gas in die alkoholische Lösung des blauen Nitrosits eingeleitet wurde. Die Konstitution dieser Base könnte vielleicht durch folgende Formel wiedergegeben werden:



In diesem Zusammenhange wäre auf eine basische Verbindung hinzuweisen, die Semmler[1]) bei Einwirkung von Na und Alkohol auf das β-Nitrosit in der Wärme erhielt und die die Zusammensetzung $C_{15}H_{27}N(C_{15}H_{25}NH_2?)$ hatte. Sie roch ammoniakalisch und bildete Salze, die Semmler aber nicht näher beschreibt.

Anhang:

Über die Bezeichnung des inaktiven α-Caryophyllens als Humulen

Humulen nannte Chapman (1895) das aus Hopfenblütenöl abgeschiedene und näher charakterisierte Sesquiterpen. 1911 und 1912 wies ich in Gemeinschaft mit Herrn M. Ziem[2]) nach, daß dieser Kohlenwasserstoff identisch ist mit dem optisch inaktiven α-Caryophyllen. 1891 begann Lintner mit einigen Mitarbeitern die Hopfenbittersäuren aus dem Hopfen (Humulus Lupulus) zu untersuchen und schlug 1904[3]) für die α-Säure den Namen Humulon vor und für die β-Säure Lupulinsäure. 1925 und 1926 klärte dann Wieland die Konstitution des Humulons auf.[4]) Da in der Literatur der Name Humulen immer noch zur Bezeichnung eines besonderen Sesquiterpenkohlenwasserstoffs benutzt wird, so führen zwei chemisch ganz verschieden konstituierte Verbindungen das gleiche Stammwort.

---

[1]) Ber. **44**, 3678 (1911).
[2]) Dies. Journ. [2] **83**, 483 (1911) und Ann. Chem. **388**, 146 (1912).
[3]) Z. f. d. ges. Brauwesen, n. Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1227.
[4]) Ber. 58, 102 u. 2012 (1925); **59**, 2352 (1926).

Angebracht ist es deshalb, solche Unstimmigkeiten in unserer chemischen Nomenklatur schnell und gründlich auszumerzen, da die Übersicht in der chemischen Literatur darunter leidet (als Gegenstück vgl. hierzu die Namen Glykose und Glucose für eine und dieselbe chemische Verbindung!).

Versuchsteil

Grignardierung des Caryophyllendihydrochlorids
(bearbeitet von Felix Weiss)

Da das Dihydrochlorid in der für Grignardierung üblichen Anordnung, wie oben erwähnt, mit Mg nicht in Reaktion zu bringen war, so wurde die Modifikation von A. Hesse benutzt, die darin besteht, daß die zur Umsetzung benötigten Mg-Späne mit ganz geringen Mengen Bromäthyl, in absolutem Äther gelöst, benetzt werden. Sobald die Reaktion des Bromäthyls mit Mg eingetreten ist, wird die zu grignardierende Verbindung (z. B. Pinenhydrochlorid) in Äther, Benzol usw. gelöst, tropfenweise zugegeben; die Umsetzung mit Mg ist dann eine vollständige. Um bei der Grignardierung des Caryophyllendihydrochlorids zu einem chlorfreien Kohlenwasserstoff zu gelangen, wurde ein Überschuß von Mg (2 At.) angewendet, zu dem einige Tropfen Bromäthyl oder Brombenzol, in Äther gelöst, gegeben wurden und darauf die ätherische Lösung des Dihydrochlorids (1 Mol.). Bei richtig geleiteter Operation war ein Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade nicht erforderlich. Diese wurde mit Eiswasser und verdünnter Essigsäure zersetzt, das ausgeschiedene Öl getrennt und mit Wasserdampf übergetrieben. Nach der üblichen Reinigung wurde das Öl im Vakuum destilliert, zuletzt über Na. Nach Abtrennung der niedrigst und höchst siedenden Anteile ging die Hauptmenge des Öles bei $131^0{}_{10\,mm}$ über.

0,2244 g gaben 0,7164 g CO_2 und 0,2539 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	$C_{15}H_{26}$:	Gefunden:
C	86,16	87,29	87,10 %
H	11,85	12,71	12,66 „

Es liegt demnach ein Sesquiterpen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ vor: $d\frac{15^0}{4^0} = 0{,}8965$, $\alpha = -4{,}97^0$, $n_{D_{18}{}^0} = 1{,}496$,

Mol.-Refr. = 66,9 (ber. für $C_{15}H_{26}$ = 66,60). Dieser hydrierte Kohlenwasserstoff nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf und entfärbt Bromlösung, wobei sich bald Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Weder ein Salzsäureadditionsprodukt noch ein Nitrosit oder Nitrosochlorid konnten erhalten werden; die gleiche Beobachtung wurde beim γ-Dihydrocaryophyllen[1]) gemacht. Nur drehte dieses das polarisierte Licht 25—27° nach links, das durch Grignardierung gewonnene Dihydrocaryophyllen dagegen nur 4,97° nach links. Während aber das γ-Dihydrocaryophyllen mit wäßriger Mercuriacetatlösung bei 0° nach Versuchen von Herrn Hacker kein Quecksilberadditionsprodukt liefert (vgl. w. u.!), bildet der in Frage stehende Kohlenwasserstoff eine verhältnismäßig beständige Quecksilberverbindung, die, mit Jodkalium umgesetzt, ein bei 131—133° schmelzendes Jodprodukt gab.

0,0490 g gaben 0,0201 g HgS.

Berechnet für $C_{15}H_{26}Hg(OH)J$:		Gefunden:
Hg	36,43	35,40 %

Kondensation von γ-Caryophyllen mit Diazoessigsäureäthylester (bearbeitet von Paul Hacker)

30 g γ-Caryophyllen ($\alpha = -21{,}6°$) und 1 g Kupferpulver (nach Loose[2]) wurden im Ölbade auf 165° erhitzt; 5 g Diazoessigsäureäthylester, gelöst in 5 g γ-Caryophyllen, wurden nach der Buchnerschen Vorschrift tropfenweise hinzugegeben. Nach $1^1/_4$ Stunde war die N-Entwicklung beendet. Vom Cu-Pulver wurde abfiltriert und das überschüssige Caryophyllen im Vakuum abdestilliert; das zurückgewonnene Caryophyllen hatte $\alpha = -19{,}8°$, nach der Destillation über Na $-21{,}6°$ wie das Ausgangsmaterial. Als Rückstand nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Kohlenwasserstoffs verblieb ein gelbbraunes, zähes Öl (9,5 g). $19^1/_2$ g des aus mehreren Darstellungen herrührenden Rohproduktes wurde im Hochvakuum fraktioniert destilliert:

Frakt.	Temp.	α
1	100—110°	− 3,56° (Vorlauf)
2	110—115°	+16,81° (geringe Mengen)
3	115—116°	+37,35° (Hauptmenge)

[1]) K. Meyer, Inaug.-Diss. Leipzig 1912.
[2]) Dies. Journ. [2] **79**, 507 (1909).

0,1402 g (3. Frakt.) gaben 0,4042 g CO_2 und 0,1312 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{30}O_2$:		Gefunden:
C	78,56	78,65 %
H	10,42	10,47 „

Die Zusammensetzung entspricht dem erwarteten Kondensationsprodukt $C_{15}H_{24}{>}CHCOOC_2H_5$, einem γ-Caryophyllencyclopropansäureäthylester; $[\alpha]_{D_{18}°} = +38{,}12°$. Das Molekulargewicht, nach der Beckmannschen Gefriermethode in Benzol bestimmt, wurde zu 279,4 und 277,2 gefunden (ber. 292). Mol.-Refr. = 86,44 (ber. für $C_{19}H_{30}O_2$ = 85,51).[1]) Brom, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und stark gekühlt, wurde entfärbt unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Hydrierung des γ-Caryophyllencylopropansäureäthylesters (a) und des γ-Caryophyllens (b) nach dem Paalschen Verfahren (bearbeitet von Paul Hacker)

Für die beiden Versuche wurde als Katalysator ein Palladium benutzt, das in Form von Palladiumhydroxyd, auf Calciumcarbonat niedergeschlagen, durch Wasserstoff reduziert wurde. Als Lösungsmittel diente Äthylalkohol. Die folgende abgekürzte Tabelle gibt den Gang der Wasserstoffaufnahme wieder.

a) γ-Caryophyllencyclopropansäureester (4,5001 g)

Schütteldauer in Stdn.	ccm H	
1/4	12,1	
4	61,1	
8	108,0	
10	122,1	
⋮	⋮	
32	348,1	(theor. 347,3 f. 2 At. H) Anm.

b) γ-Caryophyllen (4,1076 g)

Schütteldauer in Stdn.	ccm H	
1/4	33,5	
1	86,8	
6	310,5	
15	367,5	
⋮	⋮	
38	450,8	(theor. 450,6 f. 2 At. H) Anm.

[1]) Nach Eisenlohr, Refraktom. Hilfsbuch, unter Zugrundelegung der Werte für einen Dreiring und einem Vierring.

Anm.: Auf 0°, 760 mm Druck und Trockenheit reduziert.

Die Wasserstoffaufnahme verläuft also beim Cyclopropansäureester in den ersten Stunden langsamer als beim γ-Caryophyllen, erreicht aber nach 32 stündiger Schüttelzeit den für 2 Atome berechneten Wert.

a) Das Hydrierungsprodukt des Cyclopropansäureesters wurde nach dem Verjagen des Alkohols im Hochvakuum destilliert: Sdp. 117—118°; es stellte eine dicke, zähe Flüssigkeit von bräunlichgelber Farbe dar.

0,1254 g gaben 0,3593 g CO_2 und 0,1247 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{32}O_2$:		Gefunden:
C	78,02	78,17 %
H	11,03	11,1 „

$[\alpha]_{D_{20}°} = +13{,}43°$ (in Alkohol); eine gekühlte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde nicht entfärbt.

b) Das vom Lösungsmittel befreite γ-Dihydrocaryophyllen hatte einen Sdp. von $129—130°_{14\,mm}$ und $[\alpha]_{D_{19°}} = -32{,}7°$ (K. Meyer: −33,15°). Brom wird aufgenommen, jedoch unter Entwicklung von HBr; ebenso verhält sich wie erwähnt der γ-Caryophyllencyclopropansäureäthylester. Wurden 2 g γ-Dihydrocaryophyllen bei einer Temperatur unter 0° mit einer Lösung von 4 g Mercuriacetat in 25 ccm Wasser geschüttelt, so ließ sich nach einer 8 stündigen Schütteldauer der Kohlenwasserstoff zum weitaus größten Teile unverändert wiedergewinnen, was durch Elementaranalyse kontrolliert wurde.

Verseifung des γ-Caryophyllencyclopropansäureäthylesters, Oxydation des Verseifungsproduktes

30 g Ester wurden mit 20% methylalkoholischer Kalilauge auf siedendem Wasserbade verseift. Die Säure wurde durch verdünnte Schwefelsäure freigemacht und bildete eine farblose, amorphe und klebrige Masse, welche sodaalkalische Permanganatlösung sofort entfärbte. 12 g Säure wurden nach der Buchnerschen Vorschrift mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure oxydiert, wozu 210 g $KMnO_4$ notwendig waren. Vom ausgeschiedenen Braunstein wurde abfiltriert, dieser gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat achtmal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge enthielten ein gelbes, dickliches Öl von saurer Beschaffenheit. Die Lösung

dieses Öles in Essigester schied Krystalle aus, die nach Reinigung aus dem gleichen Lösungsmittel bei 141° o. Z. schmolzen.

5,150 mg gaben 9,300 mg CO_2 und 3,240 mg H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	49,3	49,26 %
H	6,9	7,04 „

Nach Schmelzpunkt und Elementaranalyse liegt as-Dimethylbernsteinsäure vor.

Die von Dimethylbernsteinsäure befreite Mutterlauge bildete nach dem Verdunsten des Essigesters eine glasige Masse, die in wäßriger Lösung mit Silberacetat versetzt wurde. Die abgeschiedene Ag-Verbindung wurde trocken mit Methyljodid in Benzol gekocht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das in Essigester aufgenommen wurde. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich in Büscheln angeordnete Krystallnadeln ab, die ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnten.

Ozonisierung des γ-Caryophyllens
(bearbeitet von Paul Hacker)

10 g γ-Caryophyllen ($d_{20°} = 0{,}8986$ und $[\alpha]_{D_{20°}} = -24{,}15°$), in 80 g Chloroform gelöst, wurden auf $-10°$ bis $-15°$ abgekühlt; diese Temperatur wurde für die Dauer des Einleitens von Ozon eingehalten. Da der Versuch etwa 50 Stunden bis zur Brombeständigkeit der Caryophyllenlösung erforderte, hielten wir die Lösung in den Nachtpausen bei 0°. Die Geschwindigkeit des Ozon–Sauerstoffstromes betrug zwei Blasen in der Sekunde. In den ersten 40 Stunden wurde das gesamte Ozon von der Caryophyllenlösung aufgenommen, erst dann konnte ein allmähliches Zunehmen des Ozongehaltes des die Apparatur verlassenden Sauerstoffstromes festgestellt werden. Nachdem die Chloroformlösung sich als beständig gegen Brom erwies, wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet. Nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Chloroforms blähte sich die Reaktionsmasse auf, was auf ein allmähliches, fortgesetztes Entweichen des Lösungsmittels zurückzuführen war. Ungefähr eine Woche dauerte die Behandlung im Vakuumexsiccator, bevor die letzten Spuren des Chloroforms auf diese Weise entfernt waren. Am Schlusse bildete

das Reaktionsprodukt eine gelblichweiße, voluminöse Masse, die leicht zu einem staubigen weißen, amorphen Pulver zerrieben werden konnte. Die für die Analyse benötigte Probe wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator belassen; sie ließ sich bei einiger Vorsicht ohne Verpuffung verbrennen.

0,1637 g gaben 0,3576 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	59,97	59,60 %
H	8,06	8,15 „

Das Ozonisierungsprodukt stellt also ein normales Ozonid $C_{15}H_{24}O_6$ dar, dessen 6 Atome Sauerstoff die beiden im γ-Caryophyllen vorhandenen Äthylenbindungen absättigen. Die Ausbeute war quantitativ; das Ozonid löste sich ohne Rückstand in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Chloroform und zeigte in Chloroformlösung ein $[\alpha]_{D_{15}^{\circ}} = +23{,}40^{\circ}$.

Zersetzung des Ozonids. Am sichersten geht diese vor sich, wenn man das Ozonid mit strömendem Wasserdampf behandelt; hierdurch werden die flüchtigen Spaltprodukte von den nichtflüchtigen getrennt. Mit den Wasserdämpfen gehen saure Anteile über nebst geringen Mengen eines fruchtartig riechenden Öles, das leichter als Wasser war und nach einigen Tagen saure Reaktion annahm. Im Zersetzungskolben bleibt nach dem Erkalten eine zähe gelbe Masse zurück, während das darüber befindliche Wasser stark sauer reagierte.

Die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile. In einem besonderen Versuche wurde Formaldehyd nachgewiesen, jedoch in so geringen Mengen, daß nur fuchsinschweflige Säure damit reagierte. Bei der Spaltung des Ozonids mit Wasser wird der primär sich bildende Formaldehyd zum größten Teile weiter zu Ameisensäure oxydiert. Neutralisiert man nach Abscheidung der geringen Mengen flüchtigen Öles das wäßrige Destillat mit Natronlauge und engt es ein, so erhält man Krystalle, die nach Reinigung mit Bleiacetat umgesetzt wurden.

0,5237 g gaben 0,1522 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.

Berechnet für $C_2H_2O_4Pb$:		Gefunden:
C	8,08	7,93 %
H	0,68	0,85 „

Es liegt also Bleiformiat $Pb(HCOO)_2$ vor.

Das von dem ameisensäurehaltigen Wasser getrennte Öl mit dem fruchtartigen Geruche wurde wegen der geringen Menge ohne weitere Reinigung analysiert.

4,350 mg gaben 12,240 mg CO_2 und 4,350 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O$:		Gefunden:
C	76,13	76,74 %
H	11,18	11,04 „

0,15 g dieser Verbindung wurden mit 0,17 g Semicarbazidhydrochlorid in der üblichen Weise angesetzt. Nach mehrtägigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit wurde durch Wasser ein mikrokrystallinischer Körper ausgefällt, der durch Auswaschen mit Wasser und darauf mit 70 prozent. Spiritus gereinigt wurde; Zersetzungspunkt: 207°.

3,535 mg gaben 0,715 ccm feuchten N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_{17}ON_3$:		Gefunden:
N	23,0	23,25 %

Die N-Bestimmung weist auf ein Semicarbazon von der Zusammensetzung $C_8H_{14}.N.NH.CONH_2$ hin.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile. Von dem im Zersetzungskolben befindlichen zähflüssigen Öl wurde der wäßrige Anteil abgegossen und eingedampft; der krystalline Rückstand wurde mehrmals aus Essigester gereinigt. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 184°; gemischt mit Bernsteinsäure gaben sie keine Schmelzpunktserniedrigung.

0,0839 g erforderten bei der Titration mit n/10-NaOH 14,15 ccm (Indicator: Phenolphthalein).

Ber. für Bernsteinsäure: 14,16 ccm.

Es handelt sich also bei der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure um Bernsteinsäure.

Das zähflüssige Öl wurde in Äther gelöst und zur Trennung in saure (a) und neutrale (b) Anteile dreimal mit Sodalösung ausgeschüttelt.

a) Die Sodaauszüge wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; da die Säuren sich emulsionsartig ausschieden, wurden sie mit Äther ausgezogen. Die mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verdunsten im Vakuum ein schwer bewegliches, gelbes Öl, das aus einem Säuregemisch bestand. Ein Teil dieses Öles wurde mit Natron-

lauge neutralisiert und das Natriumsalz in das Silbersalz übergeführt, das in Wasser unlöslich war und aus einem mikrokrystallinen, hellbraun gefärbten Pulver bestand. Die C-, H- und Ag-Bestimmungen zeigten, daß das Silbersalz nicht einheitlich zusammengesetzt war. Festgestellt wurde, daß das Säuregemisch mit Semicarbazid reagierte; das Semicarbazon schmolz unscharf bei 110° u. Z.

b) Die neutralen Bestandteile stellten in frischem Zustande ein ziemlich bewegliches, hellgelbes Öl dar; nach mehrtägigem Stehen wurde es zähflüssiger und nahm saure Reaktion an. 0,85 g des neutral reagierenden Produktes wurden mit 1,1 g Semicarbazidhydrochlorid (= 2 Mol.) und Natriumacetat angesetzt. Nach dreitägigem Stehen dieser Mischung wurde mit Wasser ausgefällt, worauf sich ein flockiger Körper ausschied, der mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Er wurde in Benzol gelöst und diese Lösung in Petroläther gegossen, wobei er sich wieder ausschied. Durch Auswaschen des Körpers mit Petroläther stellte er getrocknet ein gelbliches, lockeres Pulver dar, das bei 480facher Vergrößerung deutlich krystallinisch war. Gegen 120° zersetzte sich der Körper unter Aufblähen.

4,305 mg gaben 8,690 mg CO_2 und 3,090 mg H_2O.
4,720 mg „ 0,660 ccm feuchtes N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_3N_3$:		Gefunden:
C	54,8	55,04 %
H	7,9	8,03 „
N	17,4	17,63 „

Die Analyse weist auf ein Semicarbazon $C_{10}H_{16}O_2.N.NH.CONH_2$ hin, dem eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ zugrunde liegt, die wir bis auf weiteres als Monoketon bezeichnen wollen. 1,6 g des Monoketons wurden im Hochvakuum destilliert. Schon unterhalb des Siedepunktes machte sich eine Zersetzung bemerkbar. Bei 160° ging ein hellgelbes, bewegliches Öl (0,55 g) über; im Kolben blieb ein beträchtlicher, harziger, brauner Rückstand.

0,1422 g gaben 0,3641 g CO_2 und 0,1195 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	70,09	69,85 %
H	9,15	9,40 „

Die Analyse stimmt gut auf eine Verbindung $C_9H_{14}O_2$; sie schien sich auch mit Semicarbazid umzusetzen.

Einwirkung von Grignards Reagens und von Schwefelwasserstoff auf das blaue β-Caryophyllennitrosit (bearbeitet von Felix Weiss)

Grignardierung. Aus 3,14 g Brombenzol (1 Mol.), 0,5 g Magnesium (1 At.) und 30 g absolutem Ather wurde das Grignardreagens hergestellt und zu diesem tropfenweise eine Auflösung von 1,9 g Nitrosit (Schmp. 114°) in 50 g absolutem Äther unter guter Kühlung gegeben. Die Zersetzung des Reaktionsproduktes wurde mit Eiswasser und verdünnter Essigsäure vorgenommen; es entstand ein dunkelgelbes zähes Öl. Zu dem gleichen Ergebnisse gelangten wir, wenn wir zu der Lösung von Nitrosit so viel Grignardreagens zusetzten, bis die Blaufärbung verschwunden war. Das auf diese oder die andere Weise gewonnene zähe Öl ging mit Petroläther zum Teil in Lösung; der unlösliche Anteil wurde nicht näher untersucht. Die Petrolätherlösung unterschichteten wir mit verdünnter Schwefelsäure; es entstand ein reichlicher, gelatinöser, weißlicher Niederschlag, der an der Luft ziemlich schnell verschmierte. Die Reinigung des Sulfats war deshalb schwierig und mit erheblichem Substanzverlust verknüpft. Der noch feuchte Bodenkörper wurde in wenig Alkohol gelöst und die Lösung im Vakuum abgedunstet. Es bildete sich eine dichte weißliche Gallerte, die mit Öltröpfchen durchsetzt war; sie wurden mechanisch entfernt. Die in Alkohol gelöste Gallerte ließen wir auskrystallisieren und nach mehrmaliger Reinigung aus siedendem Essigester wurde die Verbindung rein erhalten in Form einer atlasglänzenden Papiermasse, die bei 480facher Vergrößerung aus zarten, glänzenden, fadenförmigen Krystallen bestand: Schmp. 117°; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzte sich die Substanz und verkohlte bei etwa 135°.

4,673 mg gaben 9,663 mg CO_2 und 3,850 mg H_2O.
0,1478 g „ 11,0 ccm N bei 18° und 749 mm.
0,1128 g „ 0,0399 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{58}O_8N_4S$:		Gefunden:
C	56,74	56,40 %
H	9,21	9,22 „
N	8,83	8,58 „
S	5,05	4,86 „

Die Zusammensetzung des Sulfats ist demnach $(C_{15}H_{26}NO_2NH_2)_2H_2SO_4$, die zugrundeliegende Base $C_{15}H_{26}NO_2NH_2$. Das Oxalat dieser Base konnten wir analysenrein nicht erhalten, da es noch leichter zersetzlich war als das Sulfat; Salzsäure, Salpetersäure und Weinsäure lieferten keine unlöslichen Salze unter den angegebenen Bedingungen.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff. 5 g Nitrosit wurden in 25 ccm absolutem Alkohol aufgeschwemmt und in diese Aufschwemmung getrocknetes H_2S-Gas bei 0° langsam eingeleitet. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Einleiten des Gases verfärbte sich der blaugefärbte Alkohol ziemlich plötzlich. Die Farbe ging in Grünlichgelb über und wurde schnell tiefgelb. Es schied sich ein gelblichweißer, feinkrystalliner Niederschlag ab, der als Schwefel identifiziert wurde. Nach dem Abfiltrieren des Schwefels wurde die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich ein schweres, dunkelgelbes Öl ausschied, das weder mit Wasserdampf, noch durch Vakuumdestillation zu reinigen war. Das Öl zeigte basische Eigenschaften und gab mit wäßriger Oxalsäurelösung ein leicht zersetzliches Oxalat, das nicht analysenrein zu erhalten war: Schmelzpunkt des Rohproduktes 137°. Das mit verdünnter Schwefelsäure hergestellte Sulfat war etwas beständiger und erwies sich als identisch mit dem bei der Grignardierung des Nitrosits erhaltenen Produkte: Schmp. 117°; eine Mischung beider Sulfate gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

II. Cedren

1. Beitrag zur Konstitution des Cedrens

Aus dem Sesquiterpen Cedren besteht zum größten Teile das aus dem Holze von Juniperus virginiana gewonnene Cedernholzöl; in geringen Mengen sind sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, von denen die bekannteste das Cedrol, $C_{15}H_{26}O$ (sog. Cederncampher), ist. Von den Forschern, die sich mit dem Cedren und Cedrol erfolgreich beschäftigt haben, sind vor allem Rousset[1]) und Semmler[2]) zu nennen. Rousset

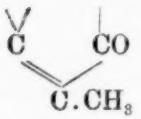
[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 485 (1897).

[2]) Ber. **40**, 3521 (1907), mit A. Hoffmann; **45**, 355 (1912), mit Risse; **45**, 786 u. 1384 (1912), mit E. W. Mayer; **47**, 2558 (1914).

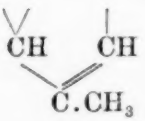
(1897) setzte endgültig die Zusammensetzung des Cedrens zu $C_{15}H_{24}$ fest, beobachtete die Anlagerung von Brom und Salzsäure an den Kohlenwasserstoff, vermochte aber nicht die Anzahl der Doppelbindungen zu bestimmen, obwohl Chapman und Burgess[1]) die Daten für d und n_D angaben. Unter Benutzung dieser Daten berechnete Schreiner[2]) später die Molekularrefraktion des Cedrens zu 64,13 und reihte den Kohlenwasserstoff auf Grund des gefundenen Wertes in die Klasse der tricyclischen Sesquiterpene ein. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung führte Rousset (1897) Cedren in ein Keton $C_{15}H_{24}O$ (Cedron) über, das mit Natriumhypobromit und Jodkalium Jodoform gab, woraus er auf die Anwesenheit einer $CO-CH_3$-Gruppe im Cedronmolekül schloß. Die Ketonnatur wies er durch Darstellung eines Oxims nach. Das Cedron reduzierte er mittels Natriums in ätherischer Lösung zu Isocedrol $C_{15}H_{26}O$, das mit Benzoylchlorid den Benzoesäureester lieferte. Durch Chromsäure–Schwefelsäure wurde Cedren zu einer $C_{12}H_{18}O_3$ abgebaut; bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure oder alkalischer Permanganatlösung konnten nur harzartige Säuren erhalten werden. Da das Cedrol mit Chromsäure in Eisessig weder ein Keton, noch einen Aldehyd gab, sondern einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, so liegt nach Roussets Ansicht im Cedrol ein tertiärer Alkohol vor. Hervorzuheben ist noch, daß nach Versuchen dieses Forschers Cedren mit Schwefelsäure und Eisessig nach dem Bertram-Walbaumschen Verfahren sich nicht hydratisieren ließ. Beim Erhitzen des Cedrens auf hohe Temperaturen wurden u. a. Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthracen erhalten. 1907 bis 1912 beschäftigte sich Semmler eingehend mit der Konstitution des Cedrens. Die Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung ergab das gut krystallisierende Glykol $C_{15}H_{26}O_2$, eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$, die ein Ketoaldehyd oder ein Diketon sein konnte, ferner eine Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ und durch Behandlung dieser Säure mit Natriumhypobromit eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ mit dem Schmp. 179,5° unter Abscheidung von Bromoform. Die gleichen Abbauprodukte wurden auch bei der Oxy-

[1]) Proc. **168**, 140 (1896) und Chem. News **74**, 95 (1896).
[2]) The Sesquiterpenes, Milwaukee 1904, S. 17.

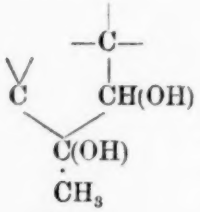
dation mit Ozon erhalten. Bei Anwendung von Chromsäure in Essiglösung ergaben sich folgende Verbindungen. Das Hauptprodukt bildete das Keton Cedron, dessen Zusammensetzung Semmler zu $C_{15}H_{22}O$ bestimmte, im Gegensatze zu Rousset, der, wie oben erwähnt, $C_{15}H_{24}O$ fand. Durch Reduktion des Cedrons mit Natrium und Äthylalkohol erhielt Semmler das Dihydroisocedrol $C_{15}H_{26}O$, das mit Roussets Isocedrol identisch ist. Hieraus folgert S., daß die Doppelbindung im Cedron der Ketogruppe benachbart sein muß und zwar in der Weise:



Im Cedren ist dann nach S. folgende Atomgruppierung anzunehmen:

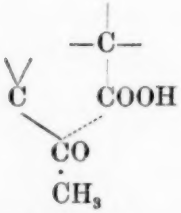


Dem Cedrenglykol und der Cedrenketosäure gibt er folgende abgekürzte Formeln:



Glykol

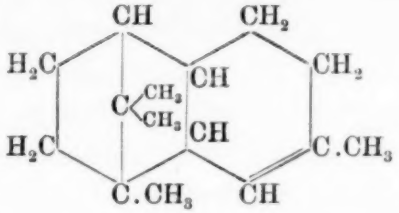
und



Ketosäure

Über das dem Cedren zugrunde liegende Kohlenstoffskelett hat S. im Laufe seiner Untersuchungen mehrfach seine Ansicht gewechselt. Zuerst nahm er an, daß das Molekül aus einem Naphthalinring bestehe, dem noch ein anderer Ring angelagert sei; es könnte sich um hydrierte Abkömmlinge des Anthracens, Phenanthrens oder Acenaphthens handeln. Brückenbildung, wie sie bei Campher, Pinen, Tenaceton nachgewiesen worden sind, schloß S. aus. Später jedoch nahm er an, daß beim Cedren ein bicyclisches System vorliege, dem sich ein Sechsring angliedere, und schlug, ohne neue experi-

mentelle Unterlagen zu liefern, 1914[1]) folgende Formel für das Cedren vor:

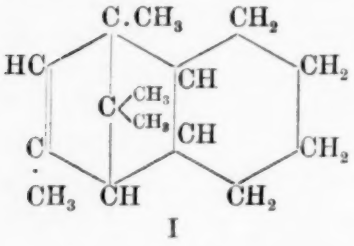


Vorliegende Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen. Semmler und seine Mitarbeiter waren auf verschiedenen Wegen zu einem Dihydrocedren gelangt: 1. durch Reduktion des Cedrens mittels Wasserstoffs und Platins, 2. mittels Jodwasserstoffs und roten Phosphors und 3. durch Erhitzen von Pseudocedrol $C_{15}H_{26}O$[2]) mittels Zinkstaubes in der Bombe. Durch Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Cedren bei 180° erhielten wir ein Dihydrocedren, das ziemlich gut in seinem physikalischen Verhalten mit den unter 2. und 3. genannten Präparaten übereinstimmte, dagegen nicht mit dem nach der Platinmethode gewonnenen. Zur Beurteilung von Isomeriefällen in der Cedrenreihe ist dieser Punkt zu berücksichtigen. Über das Verhalten des Cedrens gegen Halogene und Halogenwasserstoff wurde folgendes beobachtet. Während durch Zugabe einer alkoholischen Jodlösung zu einer Lösung von Cedren in dem gleichen Lösungsmittel nicht die geringste Entfärbung eintrat, machte sich bei Anwendung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff eine sofortige Entfärbung des Broms bemerkbar; es setzte aber bald eine sich allmählich steigernde Bromwasserstoffentwicklung ein. Immerhin ließ sich feststellen, daß Cedren 2 Atome Brom addiert. Wie Rousset so konnten auch wir die Bildung eines leicht zersetzlichen Cedrenhydrochlorids $C_{15}H_{24}HCl$ beobachten. Um die Einwirkung von Säuren auf Cedren weiter zu prüfen, wurde der Kohlenwasserstoff mit wäßriger und mit alkoholischer Schwefelsäure erhitzt; es ließ sich eine Stabilität des Moleküls gegen die Säure erkennen. Nach dem Vorgange von Ruzicka wurde Cedren mit Schwefel erhitzt; ein Teil des Kohlenwasserstoffs ließ sich un-

[1]) Ber. 47, 2558 (1914).

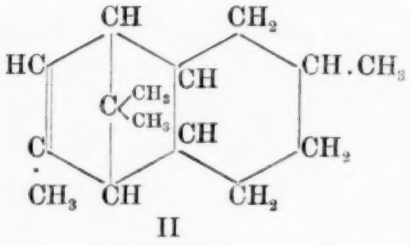
[2]) Nach Semmler ist Pseudocedrol im Cedernholzöle enthalten und ist ein gesättigter, tertiärer Alkohol.

verändert wiedergewinnen, während der andere Teil zu einer asphaltartigen Masse erstarrte. Ein Pikrat wurde nicht erhalten. Die Oxydation des Cedrens wurde von uns sowohl mit konzentrierter Salpetersäure als auch mit Braunstein und Schwefelsäure durchgeführt. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in der Hitze waren außer einer amorphen Säure nur Spuren Oxalsäure nachweisbar. Die Oxydation des Cedrens mit Braunstein und 50 prozent. Schwefelsäure ergab neben Essigsäure und geringen Mengen Cedrenketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ eine Säure $C_8H_6O_4$, deren Identität mit o-Phthalsäure einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Da nun unter den Spaltstücken o-Phthalsäure aufgefunden wurde, so wären folgende zwei Strukturbilder, denen ein tricyclisches System zugrunde liegt, diskutierbar:



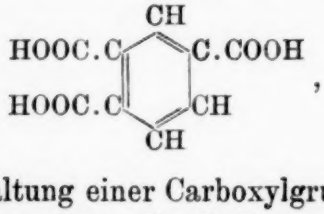
I

und



II

Nach allem, was wir über die Konstitution der Sesquiterpene aus den erfolgreichen Arbeiten Ruzickas wissen, ist Formelbild I auszuschließen, da es dem Aufbau der Sesquiterpene aus drei Isoprenmolekülen nicht gerecht wird; besser entspricht den Anforderungen das Formelbild II. Danach hätten wir uns den Abbau des Cedrenmoleküls in mehreren Phasen verlaufend vorzustellen: die Oxydation greift an der Doppelbindung ein, der angegliederte Sechsring wird dehydriert, nach Aufspaltung des Campherringes entsteht Trimellithsäure



aus der durch Abspaltung einer Carboxylgruppe[1]) sich o-Phthalsäure bildet. Unsicher wäre die Stellung der CH_3-Gruppe im Sechsringe.

[1]) Ber. 2, 2010 (1869).

Versuchsteil (bearbeitet von Paul Hille)

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol

8 g Cedren ($\alpha = -65{,}82^0$) wurden mit 20 g Na und 40 ccm Amylalkohol im Ölbade auf 180° erhitzt, wobei durch allmählichen Zusatz von Amylalkohol das Natrium zur Umsetzung gebracht wurde. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse mit Wasser durchgeschüttelt und die Amylalkohollösung fraktioniert destilliert. Die bei $120—127^0{}_{14\,mm}$ übergehende Fraktion destillierten wir nochmals: $Sdp._{12\,mm} = 118—124^0$.

0,2184 g gaben 0,6850 g CO_2 und 0,2406 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}$:		Gefunden:
C	87,30	87,00 %
H	12,67	12,53 „

$d_{20^0} = 0{,}9041$, $\alpha = +33{,}10^0$, $n_{D_{20^0}} = 1{,}48719$, MR. = 65,55, ber. für $C_{15}H_{26} = 64{,}84$.

Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der bei den verschiedenen Dihydrocedrenen erhaltenen Daten:

	Darstellung	Sdp.	d_{20^0}	$n_{D_{20^0}}$	α	M.-R. gef.[1])	ber. f. $C_{15}H_{26}$
1.	mittels H + Pt .	$122–123^0{}_{10\,mm}$	0,9204	1,4925	+ 2°	64,99	64,84
2.	aus Pseudocedrol mittels Zinkstaubes	$109–112^0{}_{10\,mm}$	0,907	1,4882	+37°	65,46	
3.	mittels HJ + P .	$116–122^0{}_{10\,mm}$	$0{,}9052_{15^0}$	$1{,}48721_{15^0}$	—	65,48	
4.	mittels Na+Amylalkohol	$118–124^0{}_{12\,mm}$	0,9041	1,48719	+33,10°	65,55	

Über das Verhalten gegen Halogene und Salzsäuregas

Halogene. Alkoholische Jodlösung wurde von Cedren nicht im geringsten entfärbt. Um die Einwirkung von Brom zu prüfen, wurde mit wasserfreien Substanzen und bei einer Temperatur von −15° gearbeitet. Wir benutzten eine für 2 Atome berechnete Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Nach Zugabe der ersten Tropfen dieser Lösung zu dem im gleichen

[1]) Die von Semmler und Mitarbeitern gefundenen Werte wurden von mir neu berechnet. Für das mittels HJ + P dargestellte Dihydrocedren geben Semmler und Hoffmann als Mol.-Refr. den Wert 64,5 an, was wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen ist.

Lösungsmittel gelösten Cedren trat sofortige Entfärbung ein, worauf bald eine allmählich zunehmende HBr-Entwicklung begann.

Salzsäuregas. Cedren, in absolutem Alkohol gelöst, wurde unter Eiskühlung mit Salzsäuregas bis zur Sättigung behandelt, darauf die überschüssige Salzsäure durch einen Luftstrom entfernt, die Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgezogen und dieser von noch anhaftender Säure durch Waschen mit Wasser befreit. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende hellbräunliche Flüssigkeit ließ sich nicht unzersetzt im Vakuum destillieren. Von dem Destillate wurde der Chlorgehalt bestimmt und zu 9,69% gefunden, ber. für $C_{15}H_{24}HCl$ 14,8% Cl.

Verhalten gegen Schwefelsäure in wäßriger und alkoholischer Lösung

50% wäßrige Säure. 10 g Cedren ($d_{18,5°} = 0{,}93502$ und $\alpha = -65{,}82°$) wurden mit 40 ccm dieser Säure 2 Stunden, bei einem zweiten Versuche 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das mit Wasserdampf übergetriebene Öl destillierten wir nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat im Vakuum: $Sdp._{19\,mm} = 135—137°$; die weiteren Daten in untenstehender Tabelle!

70% wäßrige Säure. 10 g Cedren ($d_{18,5°} = 0{,}93243$, $\alpha = -54{,}04°$, $n_{D_{18,5°}} = 1{,}50235$) wurden mit 120 ccm der Säure ($d_{18°} = 1{,}615$) versetzt. Hierbei machte sich eine Orangerotfärbung der Ölschicht sowohl wie der Schwefelsäure bemerkbar und die Mischung erwärmte sich ein wenig unter Entwicklung von SO_2. Die Flüssigkeit wurde $^1/_2$ Stunde auf etwa 50—60° erhitzt und darauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei 4 ccm eines schwach gelb gefärbten Öles übergingen. Nach der üblichen Reinigung wurde dieses im Vakuum destilliert: $Sdp._{25\,mm} = 139—142°$ (etwa 3 g); die weiteren Daten s. w. u.

Wurde die Mischung des Cedrens mit 70 prozent. Schwefelsäure 7 Stunden unter Rückfluß gekocht, so trat vollständige Verharzung ein.

10% alkoholische Säure. 44 ccm der Säure wurden mit 10 g Cedren ($d_{18,5°} = 0{,}93502$, $\alpha = -65{,}82°$) 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise: $Sdp._{19\,mm} = 133—135°$. In der nachstehenden Tabelle

sind die Daten des Ausgangsöles (a) und des mit Säure behandelten Öles (b) zusammengestellt.

Säuremischung		$d_{18,5°}$	α	$n_{D_{18,5°}}$
50% wäßrige Säure . .	a	0,93502	−65,82°	—
	b	0,93526	−61,75°	—
70% „ „ . .	a	0,93243	−54,04°	1,50235
	b	0,93444	−49,11°	1,50484
10% alkoholische Säure .	a	0,93502	−65,82°	—
	b	0,93532	−53,31°	—

Bei der Behandlung des Cedrens mit den angegebenen Säuregemischen ändern sich die physikalischen Daten, abgesehen vom Drehungsvermögen, nur wenig; die Abnahme der optischen Drehung ist bemerkenswert.

Über die Dehydrierung mit Schwefel

35 g Cedren ($d_{18,5°} = 0{,}9324$, $\alpha = -54{,}04°$, $n_{D_{18,5°}} = 1{,}50235$) wurden mit 16,5 g gepulvertem Schwefel nach der Gleichung $C_{15}H_{24} + 3S = C_{15}H_{18} + 3H_2S$ allmählich bis auf 260° im Verlaufe von 10 Stunden in einem Ölbade erhitzt; es war nur eine geringe Einwirkung zu beobachten. Die zähflüssige, nach Mercaptan riechende braune Masse wurde im Vakuum destilliert. 8 g bräunliches Öl gingen zwischen 128 und $230°_{19\,mm}$ über, während im Kolben eine dunkelbraune, asphaltähnliche Masse zurückblieb. Das Destillat wurde 2 Stunden mit 25 prozent. methylalkoholischer Kalilauge unter Rückfluß erhitzt und in der üblichen Weise weiter behandelt. Das abgeschiedene Öl wurde mehrmals im Vakuum destilliert, zuletzt über Na. Wir erhielten etwa 5 ccm farbloses und geruchloses Öl, das bei $138—148°_{17\,mm}$ überging.

0,1299 g gaben 0,4201 g CO_2 und 0,1365 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,23	88,23 %
H	11,70	11,76 „

$d_{19°} = 0{,}93258$, $\alpha = -56{,}51°$ und $n_{D_{19°}} = 1{,}50251$. Nach allem handelt es sich um unverändertes Cedren.

Abbau durch Oxydation

Mit Salpetersäure. Es wurden Versuche mit Salpetersäure verschiedener Konzentration gemacht; zwei davon mögen angegeben werden.

1. 8 g Cedren, in 30 g Eisessig gelöst, wurden mit konzentrierter Salpetersäure in einem mit eingeschliffenem Steigrohr versehenen Kolben im Ölbade auf etwa 180° 6 Stunden erhitzt; verbrauchte Säure wurde ergänzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich eine harzige Masse ab; die davon befreite Säurelösung wurde eingedampft und der Rückstand in Sodalösung aufgelöst. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert; Schmelzpunkt des schwach gelblichen, krystallinen Produktes: 189—190°. Die Verbrennung ergab Werte, die nicht genügend scharf auf eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ stimmten.

2. Eine Mischung von 4 g Cedren wurde mit einer Salpetersäure, die aus gleichen Teilen konzentrierter und rauchender hergestellt war, 50 Stunden gekocht; das Säuregemisch wurde von Zeit zu Zeit ergänzt. Bei dieser sehr energischen Oxydation des Cedrens entstanden geringe Mengen Oxalsäure und eine amorphe Säure, die nicht analysenrein zu erhalten war.

Mit Braunstein und 50prozent. Schwefelsäure. In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben wurden 20 g Cedren mit 360 g 50prozent. Schwefelsäure und 140 g gepulvertem Braunstein, der portionsweise im Verlaufe von 7 Stunden hinzugefügt wurde, 8 Stunden im Babotrichter erhitzt, die letzte Stunde mit voller Flamme. Darauf behandelten wir den Kolbeninhalt mit Wasserdampf; es gingen 6—7 g gelbliches Öl (= 30—35% des angewandten Cedrens) über, das bei 135—138°$_{15\,mm}$ destillierte:

	$d_{18°}$	α	$n_{D_{18,5°}}$
Destillat	0,93255	−53,95°	1,50240
Ausgangsöl . . .	0,93243	−54,04°	1,50235

Danach ist anzunehmen, daß das übergetriebene Öl aus unangegriffenem Cedren bestand.

Das von dem Öle befreite Wasserdampfdestillat wurde nach Neutralisation mit Soda zur Trockne eingedampft. Das Salzgemisch enthielt erhebliche Mengen Natriumacetat (er-

kennbar an dem Geruche der freien Säure und an den Eigenschaften des dargestellten Silberacetats). Das bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Flüssigkeitsgemisch wurde durch Abnutschen vom unverbrauchten Braunstein befreit. Durch intensives Ausäthern des rötlichbraun gefärbten Filtrats erhielten wir etwa 0,3 g (= 1,5 % des angewandten Cedrens) eines verschmierten Produktes, dessen Untersuchung nichts Positives ergab. Der abgenutschte Manganschlamm hielt die Abbauprodukte hartnäckig zurück; er wurde nacheinander mit Alkohol, Äther und zuletzt mit Sodalösung gründlich ausgezogen. Die filtrierten Alkohol- und Ätherauszüge wurden jeder für sich eingedunstet, während aus dem Sodaauszuge durch verdünnte Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt wurde, die mit Äther aufgenommen wurde; den Äther ließen wir dann verdunsten. Hinderlich für die Reinigung dieser Säuregemische[1]) war, daß sie neben harzigen, schmierigen Beimengungen mehr oder weniger manganhaltig waren. Die Reinigung geschah in der Weise, daß das Säuregemisch zweimal mit heißem Wasser ausgezogen und das Filtrat zur Ausfällung des Mangans mit Sodalösung versetzt wurde. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhielten wir eine Ätherlösung, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels weiter verarbeitet werden konnte. Aus dem Säuregemisch wurde außer der bereits bekannten Cedrenketosäure (identifiziert durch Darstellung ihres Semicarbazons vom Schmp. 245°) eine Säure erhalten, die je nach dem Reinheitsgrade zwischen 181° und 183° schmolz; sie war in heißem Wasser und in Alkohol gut löslich. Neben dieser Säure fand sich noch eine andere, die im heißem Wasser sich nicht löste, dagegen in Alkohol; wegen der geringen Menge mußte sie unberücksichtigt bleiben. Die bei 181° bzw. 183° schmelzende Säure wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in gut ausgebildeten, rhombischen Krystallen erhalten. Die bei etwa 60° getrockneten Krystalle schmolzen ohne Zers. bei 198°.

0,1108 g gaben 0,2343 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_6O_4$:		Gefunden:
C	57,81	57,69 %
H	3,86	4,08 „

[1]) Die Menge betrug ungefähr 6 g.

Oberhalb 215° sublimierte die Säure. Bei der Titration mit n/10-NaOH (Phenolphthalein als Indicator) erwies sie sich als zweibasisch. Elementaranalyse, Krystallform, Schmelzpunkt, Fähigkeit zu sublimieren weisen bereits auf o-Phthalsäure hin. Zur Sicherstellung des Befundes wurden noch folgende Proben ausgeführt. Eine Mischprobe mit käuflicher o-Phthalsäure vom Schmp. 198° schmolz bei 199—200°; durch Erhitzen von 5 Tln. der Säure mit 7 Tln. Resorcin auf 195° wurde Fluorescein erhalten; aus einer Mischung molekularer Mengen Anilin und vorliegender Säure in alkoholischer Lösung entstand ein in glänzenden Plättchen krystallisierendes Anilinsalz vom Schmp. 155°.[1]) Demnach unterliegt es keinem Zweifel, daß o-Phthalsäure vorlag.

2. Einwirkung von Sauerstoff auf Cedernholzöl

Wie eingangs erwähnt, besteht das Cedernholzöl zum größeren Teile aus Cedren[2]) und zum kleineren Teile aus sauerstoffhaltigen Verbindungen, die in den höchstsiedenden Anteilen des Öles enthalten sind. Bekanntlich wird das Cedernholzöl in der mikroskopischen Technik als Immersionsflüssigkeit viel benutzt; es kommt unter der Bezeichnung „verdickt" in den Handel und hat den gleichen Brechungsindex wie das Glas, nämlich rund 1,515. Bei der Neigung mancher ätherischer Öle in Berührung mit Luft, besonders feuchter, Sauerstoff aufzunehmen und sich zu verdicken, neigte ich zu der Annahme, daß auch das in der Mikroskopie verwendete Cedernholzöl zur Verdickung diesem oder ähnlichem Prozesse unterworfen würde, und gab dieser Vermutung an anderer Stelle[3]) Ausdruck. Da weder in der chemischen, noch in der medizinischen einschlägigen Literatur Angaben über Herstellung oder Zusammensetzung des „verdickten" Cedernholzöles zu finden waren, so suchte ich diese Frage auf experimentellem Wege zu klären.

---

[1]) Beilstein II, 2, S. 1047.

[2]) Aus verschiedenen Beobachtungen zu schließen, besteht das Cedren höchstwahrscheinlich aus zwei Kohlenwasserstoffen, die sich durch die Größe des optischen Drehungsvermögens unterscheiden.

[3]) Die theoretischen und praktischen Grundlagen der Sterilis. im Apothekerbetriebe. Leipzig 1924, S. 27.

Wenn man rohes Cedernholzöl, das von Büttner & Cie.-Leipzig stammte und rotbraun gefärbt war, in der üblichen Weise der Rektifikation unterwirft, so erhält man bei der Vakuumdestillation von beispielsweise 430 g Cedernöl zwei Fraktionen, deren niedrigstsiedende von 140—149°$_{22\,mm}$ überging und etwa 320 g, zum größten Teile aus Cedren bestehend, betrug, während die zweite, von 149—174$_{22\,mm}$ übergehend, etwa 90 g an Gewicht hatte; als Kolbenrückstand blieben 20 g zähflüssige Masse zurück. Die optische Drehung fiel von der niedrigstsiedenden Fraktion ($\alpha = -54°$ bis $-66°$) bis zur höchstsiedenden, die in einem von uns beobachteten Falle etwa 14° nach rechts drehte — in Übereinstimmung mit Semmlers Beobachtungen.[1]) Dichte und Brechungsindex nehmen mit steigender Siedetemperatur bei den einzelnen Fraktionen zu. Eine Probe gut gereinigten Cedernholzöles zeigte folgende Daten: $d_{21°} = 0{,}9389$, $\alpha = -46°$ und $n_{D_{21°}} = 1{,}5028$. Zerlegten wir dieses Öl durch Destillation in 5 Fraktionen, so erhielten wir für die 4. und 5. Fraktion folgende Daten:

Frakt.	Siedetemp. bei 12 mm D.	$d_{21°}$	$n_{D_{21°}}$
4.	140—150°	0,9483	1,50458
5.	150—162°	0,9785	1,50790

Diese Fraktionen bestehen, wie bekannt, vorwiegend aus den sauerstoffhaltigen Verbindungen des Cedernöles, wie Cedrol usw. Vergleicht man die physikalischen Daten dieser beiden Fraktionen 4 und 5 mit denen des „verdickten" Cedernholzöles des Handels (Büttner & Cie.): $d_{21°} = 0{,}9826$ und $n_{D_{21°}} = 1{,}51934$, so sieht man, daß die Werte für den Brechungsindex bei beiden cedrolhaltigen Fraktionen unter dem des „verdickten" Cedernholzöles liegen. Um zu prüfen, ob und inwieweit Dichte und Brechung von Cedernholzöl durch Einwirkung von Sauerstoff sich ändern, wurde bei diesen Versuchen folgender Apparat benutzt. Er bestand aus einem Fraktionierkölbchen, in das bis auf den Boden eine feine Glascapillare reichte, durch die Sauerstoff aus einem Gasometer geleitet wurde. Das Kölbchen wurde mit einigen Grammen des Öles beschickt und in dieses dann Sauerstoffgas unter wechselnden Versuchsbedingungen eingeleitet. Die Versuche wurden teils ohne Anwendung von Katalysatoren, teils unter Anwendung von solchen

[1]) Ber. **45**, 787 (1912).

durchgeführt. Als Katalysatoren fanden Eisenoxyd[1]), Mercks Carbo medicinalis und Platinmohr (nach Loew und Willstätter) Anwendung; bei einigen Versuchen wurden der zu untersuchenden Ölprobe Spuren von Wasser zugefügt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

a) Cedernholzöl	$d_{21°}$	$n_{D_{21°}}$	
unbehandelt	0,9389	1,50280	
behandelt mit:			
Pt (feucht)	0,9401	1,50316	
C	0,9446	1,50331	
Pt	0,9613	1,50346	
Fe_2O_3	0,9644	1,50355	
Fe_2O_3 (feucht)	0,9662	1,50420	
ohne Katalysator, auf 135° erhitzt	0,9735	—	(Braunfärbg.)
b) 5. Fraktion			
unbehandelt	0,9785	1,50790	
behandelt mit:			
Pt	0,9789	1,50900	
Pt (feucht)	0,9789	1,50991	

Man sieht, daß die Behandlung des Cedernholzöles mit Sauerstoff den Brechungsindex nur wenig ansteigen läßt, etwas mehr die Dichte; die cedrolhaltige Fraktion 5 wird hierbei so gut wie gar nicht verändert.

3. Zur Kenntnis des „verdickten" Cedernholzöles

Zur Untersuchung gelangte eine von Büttner & Cie.-Leipzig stammendes Präparat[2]) von folgenden Eigenschaften: Dickflüssig, von schwach gelblicher Farbe, $d_{20°} = 0{,}9826$, $\alpha = -12{,}16°$, $n_{D_{20°}} = 1{,}51934$. 37 g dieses Präparats wurden einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen:

Frakt.	Siedetemp. 6,15 mm D	Menge	α
1.	121—125°	3,7 g	—
2.	125—130°	10,0 g	−49,96°
3.	130—155°	8,9 g	−39,63°
4.	155—160°	1,6 g	—
Kolbenrückstand	—	11,8 g	—

Die Fraktionen 2 und 3 wurden nochmals im Vakuum destilliert; als nicht destillierbarer Rückstand blieben 2,3 g

[1]) Erhalten durch Erhitzen von Fe_3O_4 auf 330°.

[2]) Dasselbe wurde uns von der Firma in dankenswerter Weise überlassen.

zurück. Zum Nachweise, daß in den genannten Fraktionen 2 und 3 Cedren vorlag, wurde nach Angaben von Semmler-Hoffmann[1]) die Cedrenketosäure dargestellt, die durch ihr Semicarbazon (Schmp. 243 statt 245° nach Semmler-Hoffmann) identifiziert wurde. Versetzt man eine Probe des „verdickten" Cedernholzöles mit Alkohol, so entsteht fast sofort eine milchig weiße Trübung, die allmählich stärker wird und in einen weißen voluminösen Niederschlag übergeht. Der mit kaltem Alkohol ausgewaschene und getrocknete Niederschlag war frei von N, S, P und Halogen.

0,1107 g gaben 0,3267 g CO_2 und 0,1118 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O$:		Gefunden:
C	80,41	80,51 %
H	11,34	11,30 „

Die Substanz war in Äther klar löslich; in Alkohol entstand eine milchigweiße Flüssigkeit. Eine nähere Untersuchung der Substanz wurde nicht vorgenommen.

Das „verdickte" Cedernholzöl gab, wie oben erwähnt, nach zweimaliger Destillation als nicht destillierbaren Rückstand rund 14 g bei Anwendung von 37 g Ausgangsöl; das wären rund 38% Rückstand. Zieht man zum Vergleiche das natürliche, gereinigte Cedernholzöl heran, das bei zweimaliger Vakuumdestillation etwa 6% zähflüssigen, nicht kolophoniumartigen Rückstand hinterläßt, so wird man annehmen dürfen, daß bei der Herstellung des „verdickten" Cedernholzöles ein Zusatz von einer kolophoniumartigen Substanz in solchen Mengen erfolgt, daß der Brechungsindex der Ölmischung annähernd den des Glases von 1,515 erreicht.

III. Cadinen.

Über die Einwirkung von Grignards Reagens auf l-Cadinendihydrochlorid (bearbeitet von Felix Weiss)

l-Cadinendihydrochlorid[2]) läßt sich wie das Caryophyllendihydrochlorid mit dem Grignardreagens nur nach der Modi-

[1]) Ber. **40**, 3524 (1907).

[2]) Reinstes l-Cadinendihydrochlorid schmilzt bei 118—118½° und nicht bei 117°; vgl. meine Arbeit über Rotationsdispersion, wo ich die Einheitlichkeit dieser Verbindung nachgewiesen habe (dies. Journ. [2] **85**, 488 und **86**, 427 (1912).

fikation von A. Hesse in Reaktion bringen (vgl. S. 281). Es ist zweckmäßig, auf 1 Mol. Cadinendihydrochlorid 2 Atome Mg in geringem Überschusse anzuwenden; denn nur so erhält man das Reaktionsprodukt halogenfrei.

Die Grignardierung wurde in der gleichen Weise wie S. 281 angegeben durchgeführt. Das mit Wasserdampf übergetriebene und entwässerte Öl wurde über Na im Vakuum destilliert:

Frakt.	Siedetemperatur bei 11 mm D	$d\frac{18°}{4°}$	α	Menge
1.	130—135°	0,9083	—	1,5 g
2.	135—140°	0,9128	− 50,75°	8,0 g
3.	140—142°	0,9293	− 68,38°	4,0 g

1. Frakt.: 0,1324 g gaben 0,4248 g CO_2 und 0,1528 g H_2O.
2. „ 0,1578 g „ 0,5091 g CO_2 „ 0,1689 g H_2O.
3. „ 0,1393 g „ 0,4497 g CO_2 „ 0,1482 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Berechnet für $C_{15}H_{26}$:	Gefunden für Frakt.: 1.	2.	3.
C	88,16	87,29	87,53	88,01	88,09%
H	11,85	12,71	12,92	11,98	11,90 „

Den Analysenergebnissen ist zu entnehmen, daß die 1. Fraktion im wesentlichen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ besteht, die 2. und 3. aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$. Bei größeren Materialmengen und bei mehrmaliger Fraktionierung der Destillate würde man zu reineren Verbindungen gelangen. Die Grignardierung des l-Cadinendihydrochlorids scheint in der Weise vor sich zu gehen, daß sich zu etwa 10% ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ bildet und zu etwa 90% ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das vermutlich aus Isomeren des Cadinens besteht. Dies schließen wir daraus, weil beim Einleiten von Salzsäuregas unter den bekannten Bedingungen in die $C_{15}H_{24}$-haltigen Fraktionen geringe Mengen l-Cadinendihydrochlorid vom Schmp. 118,5° in einer Ausbeute von ungefähr 20% erhalten wurden.

Bei den vorliegenden Untersuchungen haben mich die Firmen Schimmel & Cie. und Heine & Cie. durch Überlassung von Ausgangsmaterial in entgegenkommendster Weise unterstützt; meinen besten Dank möchte ich auch an dieser Stelle ihnen aussprechen.

Über Organo-Siliciumverbindungen

I. Einige Phenolester der Kieselsäure

Von

Heinrich Jörg und **Josef Stetter**

(Eingegangen am 21. September 1927)

Hertkorn [1]) untersuchte die Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Phenole und stellte nach dem Schema: $4Ar.OH + SiCl_4 = Si(O.Ar)_4 + 4HCl$ mehrere Phenolester der Kieselsäure dar. Es gelang ihm aber nicht, Ester von der Form $Cl.Si(O.Ar)_3$, $Cl_2.Si(O.Ar)_2$ und $Cl_3.Si(O.Ar)$ darzustellen, obwohl die entsprechenden Alkylderivate aus Alkoholen und Siliciumtetrachlorid verhältnismäßig leicht gewonnen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einige solche noch chlorenthaltende Ester darzustellen. Tatsächlich konnten aus dem Reaktionsgemisch von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Siliciumtetrachlorid durch mehrfache fraktionierte Destillation ein Dichlor-silicium-diphenolat, $Cl_2Si(O.C_6H_5)_2$ (I), und ein Chlor-silicium-triphenolat, $Cl.Si(O.C_6H_5)_3$ (II), isoliert werden. Hingegen gelang es nicht, ein Trichlor-silicium-monophenolat, $Cl_3Si(O.C_6H_5)$, zu erhalten. Die Destillations-Vorläufe, in denen es gesucht wurde, enthielten unverändertes Phenol neben geringen Mengen Siliciumtetrachlorid. In den Destillationsnachläufen wurde auch Siliciumtetraphenolat gefunden, das zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Bei der Umsetzung von 1 Mol. Siliciumtetrachlorid mit 2 Mol. p-Brom-phenol entsteht ebenfalls ein Gemisch mehrerer Ester, doch konnte nur ein Chlor-silicium-tri-p-bromphenolat, $Cl.Si(O.C_6H_4Br)_3$ (III), und ein Siliciumtetra-p-bromphenolat, $Si(O.C_6H_4Br)_4$ (IV), rein erhalten

[1]) Ber. **18**, 1679 (1885).

werden. Die Umsetzung von 1 Mol. Siliciumtetrachlorid mit 4 Molen p-Bromphenol führt in guter Ausbeute zum Silicium-tetra-p-bromphenolat (IV).

Die Möglichkeit, daß es sich bei diesen chlorhaltigen Estern um Gemische mehrerer Ester mit konstantem Siedepunkt handelt, ist nicht von der Hand zu weisen. Kommt doch beispielsweise einem äquimolekularen Gemisch von Dichlor-silicium-diphenolat (I) und Silicium-tetraphenolat die gleiche prozentuale Zusammensetzung zu, wie dem Chlor-silicium-triphenolat (III).

Es wurde versucht, einen Beweis für deren Einheitlichkeit zu erbringen, und gleichzeitig das Verhalten der Ester gegenüber Grignard-Salzlösungen untersucht.

Das Dichlor-silicium-diphenolat (I) wurde mit 2 Mol. Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht. Es bildet sich Diphenyl-silicium-diphenolat, $(C_6H_5)_2Si(O.C_6H_5)_2$ (V), welches bei der Hydrolyse in Diphenyl-silican-diol[1], $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (VI), übergeht.

Chlorsiliciumtriphenolat (II) wurde mit 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid umgesetzt und so Phenyl-siliciumtriphenolat (VII) erhalten: $C_6H_5.Si(O.C_6H_5)_3$. Das gleiche Phenylsiliciumtriphenolat (VII) kann auch durch direkte Veresterung von Phenylsiliciumtrichlorid mit überschüssigem Phenol erhalten werden.

In beiden Fällen gelingt es also, die am Silicium haftenden Chloratome, und nur diese, bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid durch eine Phenylgruppe zu ersetzen. Somit erscheint die angenommene Zusammensetzung der Ester als bewiesen.

Die Umsetzung des Chlor-silicium-tri-p-bromphenolates mit Phenylmagnesiumbromid wurde nicht versucht, da die drei an den Phenylgruppen haftenden Bromatome zu unerwünschten Nebenreaktionen führen dürften. Die Darstellung phenylierter Silicium-p-bromphenolate dürfte wohl am einfachsten durch Veresterung der entsprechenden Phenylsiliciumchloride zu bewerkstelligen sein.

---

[1]) Martin, Chem. Zentralbl. **1912**, 1112; Kipping, Chem. Zentralbl. **1913**, I, 701.

Anschließend an diese Versuche wurde noch ein Siliciumtetraguajakolester, $Si(O.C_6H_4.OCH_3)_4$ (VIII), dargestellt, der der wirksame Bestandteil des zur Tuberkulose-Therapie empfohlenen Guaisils zu sein scheint.

Zum Unterschied von den Phenolen reagiert Thio-phenol mit Siliciumtetrachlorid nur äußerst schwach; trotz energischster Reaktionsbedingungen konnte nur ein Trichlor-siliciummono-thiophenolat, $Cl_3Si(S.C_6H_5)$ (IX), und dieses nur in schlechter Ausbeute erhalten werden.

Beschreibung der Versuche

Phenol und Silicium-tetrachlorid. 2 Mole Phenol wurden mit einem Mol Siliciumtetrachlorid im Ölbad am Rückflußkühler allmählich auf 100° Badtemperatur erhitzt. Das Ende der Reaktion ist am Aufhören der Salzsäureentwicklung zu erkennen. Nach beendeter Reaktion wurde im Vakuum von 14 mm Druck fraktioniert und folgende Fraktionen aufgefangen:

1. 140—185°.
2. 185—245°.
3. 245—290°.

Aus der Fraktion 1 wurde bei einer neuerlichen Destillation im Vakuum von 13 mm Druck eine Fraktion zwischen 166 und 176° erhalten, die, nochmals destilliert, zwischen 167 und 171° überging und als Dichlorsiliciumdiphenolat (I) erkannt wurde. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, leicht löslich in absolutem Äther, absolutem Chloroform, absolutem Benzol.

0,4145 g gaben 0,0882 g SiO_2.
0,2791 g verbrauchten 19,4 ccm n/10-Na_2CO_3, entspr. 0,0688 g Cl.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2Cl_2Si$:		Gefunden:
Si	9,93	10,0 %
Cl	24,89	24,68 „

Das Silicium wurde durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Glühen bestimmt, und die Bestimmung durch Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure kontrolliert. Die Bestimmung des Chlors erfolgte nach Ladenburg[1]) und

[1]) Ladenburg, Ann. Chem. **173**, 152—153 (1874).

durch Zersetzung des Esters mit n/10-Sodalösung und durch Zurücktitrieren mit n/10-Salzsäure.

Auch die 2. Fraktion wurde nochmals fraktioniert; die Hauptmenge ging nun zwischen 226 und 230° und, bei einer neuerlichen Destillation, zwischen 229 und 230° und 14 mm Druck über. Sie ist Chlorsiliciumtriphenolat (II) und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Dichlorsiliciumdiphenolat.

0,1259 g gaben 0,0217 g SiO.
0,2426 g „ 0,0987 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_3ClSi$:		Gefunden:
Si	8,25	8,1 %
Cl	10,35	10,06 „

Die 3. Fraktion wurde im Vakuum rektifiziert und erstarrte hierauf zu einer festen Krystallmasse. Der so erhaltene Körper ($Sdp._{14}$ 280°) ist mit dem in der Literatur beschriebenen Tetraphenylsilicat identisch.

0,0398 g gaben 0,0061 g SiO.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4Si$:		Gefunden:
Si	7,07	7,2 %

Die geringen Mengen blutrot gefärbten Vorlaufs bestanden zum überwiegenden Teil aus unverändertem Phenol.

p-Bromphenol und Silicium-tetrachlorid

1. Ein Mol Siliciumtetrachlorid und 4 Mole p-Bromphenol wurden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung im Ölbad bis 150° Badtemperatur erhitzt und bei 12 mm fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 356° überging.

0,1676 g gaben 0,0140 g SiO_2.
0,1272 g „ 0,1856 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_4Br_4Si$:		Gefunden:
C	40,2	39,8 %
H	2,23	2,65 „
Si	3,95	3,93 „

2. Ein Mol Siliciumtetrachlorid und 2 Mole p-Bromphenol wurden wie im vorigen Versuch behandelt.

Vorlauf		bis	250°	(wenig Bromphenol)
1. Fraktion:	250°	„	305°	(allmählich ansteigend)
2. „ :	305°	„	320°	
3. „ :	320°	„	360°	

Aus der 2. Fraktion konnte nach mehrmaligem Fraktionieren Chlor-silicium-tri-p-bromphenolat (III) Sdp. 310—320° erhalten werden.

0,1497 g gaben 0,0152 g SiO_2.
0,1070 g verbrauchten 1,80 ccm n/10-Na_2CO_3, entspr. 0,00639 g Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3Br_3ClSi$:		Gefunden:
Cl	6,12	5,97 %
Si	4,88	4,77 „

Aus der 3. Fraktion wurde durch Destillation Siliciumtetra-p-bromphenolat (IV) erhalten.

Die Eigenschaften dieser Bromphenolate sind denen der Phenolate analog, doch färben sie sich am Licht alsbald rot.

Umsetzung der Chlor enthaltenden Phenolester mit Phenylmagnesiumbromid

a) Diphenyl-silican-diol. Zu einer ätherischen Lösung von 2 Molen Phenylmagnesiumbromid wurde unter Kühlung eine ätherische Lösung von einem Mol Dichlorsiliciumdiphenolat (I) zutropfen gelassen. Dann wurde am Wasserbad erhitzt, gekühlt und in bekannter Weise mit Eis und Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers über entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das ausfallende Diphenyl-silican-diol (VI) aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 116° beim raschen Erhitzen.

4,661 mg gaben 11,375 mg CO_2, 2,305 mg H_2O und 0,130 mg SiO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2Si$:		Gefunden:
C	66,57	66,56 %
H	5,55	5,53 „
Si	13,08	13,11 „

b) Phenyl-silicium-triphenolat. Ein Mol Phenylmagnesiumbromid wurde mit einem Mol Chlorsiliciumtriphenolat (II) wie im vorigen Versuch zur Reaktion gebracht, das Reaktionsprodukt jedoch nicht mit Eis zersetzt. Es wurde filtriert, aus dem Filtrat der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 13 mm Druck fraktioniert, wobei bis 248° ein geringer Vorlauf und hierauf das Phenylsiliciumtriphenolat (VII) überging, das krystallinisch erstarrte.

Um dieses Phenylsiliciumtriphenolat auf anderem Wege herzustellen, wurde Phenylsiliciumtrichlorid mit 3 Molen Phenol

am Rückflußkühler allmählich auf 200° Badtemperatur erhitzt und hierauf der Vakuumdestillation unterworfen, die Hauptmenge wurde noch zweimal im Vakuum rektifiziert.

Phenylsiliciumtriphenolat ist leicht löslich in den üblichen hydroxylfreien Lösungsmitteln, schmilzt bei 40° und siedet bei 250° und 13 mm Druck.

0,0834 g gaben 0,2287 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.
0,1190 g „ 0,0189 g SiO_2.
0,0367 g „ 0,0058 g SiO_2.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_3Si$:		Gefunden:
C	74,94	74,79 %
H	5,20	5,44 „
Si	7,36	7,46, 7,43 %

Guajakol und Siliciumtetrachlorid. 4 Mole Guajakol wurden mit einem Mol Siliciumtetrachlorid, wie bei den vorstehenden Versuchen beschrieben, behandelt.

Nach mehrmaliger Rektifikation wird der zwischen 317 und 323° (12 mm Druck) übergehende Siliciumtetraguajakolester (VIII) als gelbliches Öl erhalten.

0,1418 g gaben 0,3345 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.
0,6035 g „ 0,0730 g SiO_2.

Berechnet für $C_{28}H_{28}O_8Si$:		Gefunden:
C	64,57	64,34 %
H	5,38	5,72 „
Si	5,43	5,68 „

Thiophenol und Siliciumtetrachlorid. 4 Mole Thiophenol wurden mit einem Mol Siliciumtetrachlorid zur Umsetzung gebracht. Trotz andauernden und starken Erhitzens ist die Salzsäureentwicklung nur gering. Bei der fraktionierten Destillation wurde viel unverändertes Siliciumtetrachlorid und unverändertes Thiophenol zurückerhalten. Bei 110° und 12 mm Druck ging eine geringe Menge Trichlorsiliciummonothiophenolat (IX) über.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, widerlich riechend, raucht stark an der Luft und zersetzt sich leicht.

0,1172 g gaben 0,0284 g SiO_2.
0,1402 g „ 0,1370 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_5Cl_3SSi$:		Gefunden:
Si	11,61	11,40 %
S	13,13	13,42 „

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die Umsetzung von Hydrazinen mit Oxymethylenketonen und deren Derivaten. II

Von

K. v. Auwers und **H. Mauss**

(Eingegangen am 29. September 1927)

Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Hydrazinderivaten und Oxymethylen-ketonen hatten gelehrt, daß die Umsetzungen sich bald nach diesem, bald nach jenem Schema vollziehen, und eine sichere Voraussage über den wahrscheinlichen Verlauf einer dieser Reaktionen oft nicht möglich ist.[1]) Bemerkenswert war besonders der Nachweis, daß sich Phenylhydrazin unter Umständen bei derartigen Kondensationen nicht, wie üblich, mit der freien, sondern mit der substituierten Aminogruppe betätigt. Dagegen wurde beim p-Nitro-phenylhydrazin diese Fähigkeit bisher nicht beobachtet, auch wenn die fraglichen Versuche unter den gleichen Bedingungen wie mit dem einfachen Phenylhydrazin ausgeführt wurden.

Es schien angezeigt, diese Untersuchung weiter auszudehnen, nicht nur um etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten auf diesem Gebiet kennen zu lernen, sondern auch deshalb, weil die hierbei gesammelten Erfahrungen vielleicht zur Bestimmung der Struktur von N-Acyl-pyrazolen dienen konnten, eine Aufgabe, die bis jetzt nur in ganz vereinzelten Fällen gelöst worden ist. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns im wesentlichen auf einen Bericht über Kondensationen, die mit den Oxymethylenderivaten des Acetophenons und des Methyl-p-tolyl-ketons ausgeführt wurden.

[1]) Auwers u. Hollmann, Ber. **59**, 1285 ff. (1926); Auwers u. Mauss, Ann. Chem. **452**, 182 (1927).

Durch Kondensation der ersten dieser Oxymethylenverbindungen mit

sym. Benzoyl-phenylhydrazin

entstand in guter Ausbeute ein Körper vom Schmp. 155—155,5°, für den die Formeln I und II in Betracht kamen.

I. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.\dot{N}.C_6H_5$ $\quad$ II. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.\dot{N}.CO.C_6H_5$
$\quad\quad\quad

Übrigens wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß *sym.* Benzoyl-phenylhydrazin auch bei andauernder Einwirkung jenes Reduktionsgemisches unverändert bleibt.

Nachdem diese Versuche zur Aufklärung der Struktur des Körpers (155°) an dessen leichter Spaltbarkeit gescheitert waren, suchte man sich diese Eigenschaft zunutze zu machen, indem man die Verbindung erst methylierte und dann spaltete. Man mußte, wie die nachstehenden Formeln zeigen, auf diesem Wege zu einem der beiden bekannten Methyl-benzoyl-phenyl-hydrazine kommen.

VI. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.\dot{N}.C_6H_5$
$CH_3.\dot{N}.CO.C_6H_5$
$\downarrow$
$C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.C_6H_5$
135—136°

VII. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.\dot{N}.CO.C_6H_5$
$CH_3.\dot{N}.C_6H_5$
$\downarrow$
$C_6H_5.CO.NH.N(CH_3).C_6H_5$
153°

Die Methylierung des Hydrazids (155°) gelang sowohl mit Dimethylsulfat wie mit Jodmethyl. Das Reaktionsprodukt schmolz nur wenig höher, bei 158,5—159°, war aber alkaliunlöslich und auch sonst verschieden vom Ausgangsmaterial. Beim Kochen mit alkoholischer Lauge lieferte es das 1-Methyl-1-benzoyl-2-phenyl-hydrazin, das durch seinen Schmelzpunkt 135—136° und den Vergleich mit einem aus *sym.* Methyl-phenyl-hydrazin gewonnenen Präparat identifiziert wurde. Daraus ergibt sich für das Methylierungsprodukt des Hydrazids Formel VI und für das Hydrazid selber Formel I. Die Kondensation mit Oxymethylen-acetophenon hat also an der Phenylimidogruppe des *sym.* Benzoyl-phenyl-hydrazins stattgefunden.

Ein Versuch, die Verbindung VII aus Oxymethylen-acetophenon und dem Benzoylderivat des *as.* Methyl-phenyl-hydrazins aufzubauen, mißlang, denn es trat keine Kondensation ein.

Es bleibt noch eine Eigentümlichkeit des Benzoyl-phenyl-hydrazids vom Oxymethylen-acetophenon zu erwähnen. Das erste Präparat besaß, wie bemerkt, den kon-

stanten Schmp. 155—155,5°. Bei einer Neudarstellung erhielt man statt dessen ein Produkt vom Schmp. 188°; auch stellte man fest, daß der etwa $^1/_4$ Jahr alte Rest des früheren Präparats nunmehr ungefähr bei der gleichen hohen Temperatur schmolz. Bei der Methylierung verhielten sich beide Präparate gleich, denn aus beiden entstand dieselbe, oben erwähnte Verbindung vom Schmp. 158,5—159°. Dagegen gelang es bis jetzt nur, die niedrig schmelzende Form in ein Dibenzoyl-phenylhydrazid (Schmp.: 163—164°) zu verwandeln, während die andere regelmäßig unverändert zurückgewonnen wurde. Wenn auch mitunter das Gelingen oder Mißlingen von Acylierungen komplizierter Körper von Zufälligkeiten abhängen kann, und sich daher möglicherweise auch das hochschmelzende Produkt unter richtigen Bedingungen benzoylieren lassen wird, so scheint hier doch ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden Produkte vorzuliegen.

Obwohl nach dem indifferenten Verhalten des Benzoyl-*as.*-methyl-phenylhydrazins wenig Aussicht dafür bestand, daß sich das Dibenzoyl-phenylhydrazid aus Oxymethylen-acetophenon und 1,2-Dibenzoyl-phenylhydrazin aufbauen lassen würde, stellte man doch diesen Versuch an, indessen fand trotz eintägigen Erwärmens der Komponenten in alkoholisch-ätherischer Lösung keine Umsetzung statt.

Nebenbei wurde festgestellt, daß das Dibenzoyl-phenylhydrazin durch kochende alkoholische Natronlauge glatt in *sym.* Monobenzoyl-phenylhydrazin und Benzoesäure gespaltet wird.

Bei vorsichtiger Behandlung mit alkoholischer Lauge entstand aus dem Dibenzoylderivat der Körper (188°); die niedrigschmelzende Form war also auf dem Umweg über ihr Benzoylierungsprodukt in die hochschmelzende verwandelt worden.

Leider waren alle späteren Versuche, ein Präparat vom Schmp. 155° zu gewinnen, vergeblich, so daß eine eingehendere vergleichende Untersuchung der beiden Stoffe unterbleiben mußte. Die formale Möglichkeit einer Stereoisomerie ist gegeben, doch ist es fraglich, ob in ihr tatsächlich die Ursache der Erscheinungen zu suchen ist.

Mit

as. Benzoyl-phenylhydrazin

erhielt man sowohl aus dem freien Oxymethylen-acetophenon,

wie aus dessen Benzoesäureester ein bei 132–133° schmelzendes Kondensationsprodukt, dessen Struktur durch Formel VIIIa oder VIIIb ausgedrückt werden kann.

VIIIa. $C_6H_5.CO.CH_2.CH{:}\underset{\cdot}{N}$
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{N}.C_6H_5$

VIIIb. $C_6H_5.CO.CH{:}CH.\underset{\cdot}{N}H$
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{N}.C_6H_5$

Der Körper löst sich in alkoholischer Lauge, nicht aber in Soda, gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und zerfällt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure nicht, wie die isomere Verbindung, in seine Komponenten, sondern liefert Benzanilid. Auf Grund dieser Tatsachen darf man die Formel VIIIa, bzw. die entsprechende Enolformel, als die wahrscheinlichere bezeichnen; die Substanz wäre danach das Benzoyl-phenylhydrazon des Benzoyl-acetaldehyds. Einige zum Vergleich untersuchte *sym.* und *as.* Acylphenylhydrazine wurden durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Als man den Körper durch Kochen mit alkoholischer Lauge zu verseifen suchte, wurde statt des Benzoesäurerestes ein Molekül Wasser abgespaltet. Die Vermutung, daß in dem bei 144—145° schmelzenden Produkt das 1,5-Diphenyl-4-benzoyl-pyrazol (IX) vorliege, bestätigte sich, denn man erhielt die Verbindung auch durch Erhitzen von 1,5-Diphenylpyrazol und Benzoylchlorid auf hohe Temperatur.

IX. $C_6H_5.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}$——$\underset{\cdot\cdot}{C}H$
$C_6H_5.C$ $\quad$ N
$N.C_6H_5$

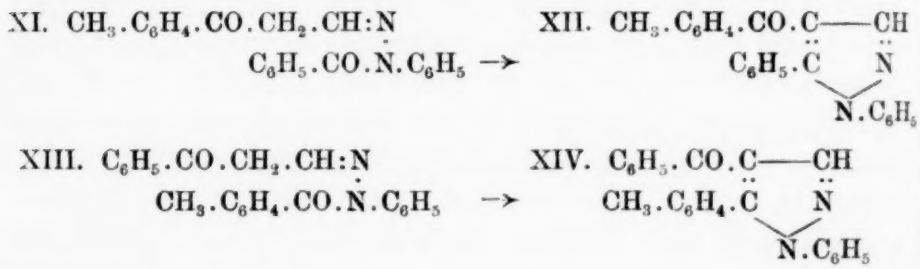
X. $C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H{:}CH.\underset{\cdot}{N}$
$C_6H_5.CO$ $\quad$ $NH.C_6H_5$

Der Ringschluß zum Pyrazol erfolgt mit bemerkenswerter Leichtigkeit, denn er findet auch in der Kälte unter dem Einfluß von Natronlauge statt. Ebenso entstand das Pyrazol, als man das Benzoyl-phenylhydrazon in Methyl-äthyl-keton mit Jodmethyl in Gegenwart geglühter Pottasche zu methylieren versuchte. Dagegen blieb das Hydrazon bei $^1/_2$ stündigem Kochen mit alkoholischer Salzsäure unverändert.

Das Pyrazolderivat kann bei der fraglichen Reaktion auf zweierlei Weise gebildet werden. Entweder wandert unter dem Einfluß des Alkalis der ursprünglich am Stickstoff haftende Säurerest zum Kohlenstoff der Methylengruppe, worauf aus der Enolform des entstandenen Diketons X ein Molekül Wasser

austritt. Oder die Abspaltung von Wasser erfolgt direkt ohne vorhergehende Wanderung, was erheblich wahrscheinlicher ist.

Um sicher zwischen den beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, kondensierte man einmal das Oxymethylenderivat des p-Tolyl-methyl-ketons mit *as.* Benzoyl-phenylhydrazin, das andere Mal das Oxymethylenderivat des Acetophenons mit *as.* Toluyl-phenylhydrazin und verwandelte beide Produkte durch Lauge in die zugehörigen Pyrazole. War die zweite Annahme richtig, so mußten bei diesen Reaktionsfolgen im Sinne der Formeln


XI. $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH:N$ $C_6H_5.CO.N.C_6H_5$ → XII. $CH_3.C_6H_4.CO.C$—CH $C_6H_5.C$ N $N.C_6H_5$

XIII. $C_6H_5.CO.CH_2.CH:N$ $CH_3.C_6H_4.CO.N.C_6H_5$ → XIV. $C_6H_5.CO.C$—CH $CH_3.C_6H_4.C$ N $N.C_6H_5$

verschiedene Endprodukte gebildet werden, während im anderen Falle, wie nicht weiter dargelegt zu werden braucht, das gleiche Pyrazol oder das gleiche Gemisch zweier isomerer Pyrazole entstehen sollte.

Die Versuche führten, wie erwartet, zu zwei verschiedenen Verbindungen, die den Formeln XII und XIV entsprachen, denn die eine dieser Substanzen konnte auch durch Toluylierung des 1,5-Diphenyl-pyrazols, die andere durch Benzoylierung des 1-Phenyl-5-toluyl-pyrazols gewonnen werden.

Als 1-Phenyl-5-[p-toluyl]-pyrazol haben Benary, Meyer und Charisius[1]) einen Körper vom Schmp. 94° beschrieben, den sie aus dem Oxymethylenderivat des Methyl-p-tolyl-ketons durch Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade gewonnen hatten. Da unser Präparat bei 62° schmolz, lag die Vermutung nahe, daß jene Autoren in Wirklichkeit nicht das 1,5-, sondern das isomere 1,3-Derivat in Händen hatten, das Phenylhydrazin also bei ihrem Versuch nicht mit der Amino-, sondern mit der Phenyliminogruppe auf den Oxymethylenkörper eingewirkt hatte.[2]) Zur Prüfung

[1]) Ber. **59**, 111 (1926).

[2]) Vgl. Ann. Chem. **452**, 182 (1927).

dieser Frage kondensierten wir nach dem Muster früherer Versuche[1]) *sym.* Formyl-phenylhydrazin mit dem Oxymethylenderivat und führten das Produkt durch Verseifung und Ringschluß in ein Pyrazol über.

XV. $CH_3.C_6H_4.CO.CH{:}CH.\underset{\displaystyle HCO.NH}{\overset{\displaystyle |}{N}}.C_6H_5 \rightarrow$ XVI. $CH_3.C_6H_4.\underset{\displaystyle N}{\overset{\displaystyle ||}{C}}.CH{:}CH$
$\qquad\qquad\qquad

verhielt sich der Körper wie das entsprechende Benzoylderivat, denn es wurde, wie bei jenem, der ganze stickstoffhaltige Rest abgespaltet. Das Reaktionsprodukt bestand zum größten Teil aus einem Öl, das Fehlingsche Lösung reduzierte und ein Gemisch von Phenylhydrazin und Acetophenon war. Daneben konnte in geringer Menge *sym.* Acetyl-phenylhydrazin isoliert werden. Zur Lösung der Strukturfrage trug dieses Ergebnis nichts bei.

Ebensowenig nützte ein Reduktionsversuch mit Zinkstaub und Eisessig, denn aus der entstandenen Schmiere ließ sich kein einheitliches Produkt herausarbeiten. Anilin war nicht entstanden; ein Gegenversuch zeigte, daß auch *sym.* Acetyl-phenylhydrazin bei gleicher Behandlung kein Anilin liefert.

Um die Konstitution des Kondensationsproduktes aufzuklären, schritt man daher wieder zur Methylierung und spaltete die bei 135,5—136,5° schmelzende Verbindung, wobei die Acetyl-methyl-phenylhydrazine XIX oder XX entstehen konnten.

XIX. $C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.CH_3$ XX. $CH_3.CO.NH.N(CH_3).C_6H_5$

Aus dem Schmp. 91—92° des erhaltenen Spaltungsproduktes ließ sich nicht entnehmen, welches der beiden Acetyl-methyl-phenyl-hydrazine vorlag, denn das Derivat des *sym.* Methyl-phenyl-hydrazins schmilzt nach den Literaturangaben bei 92—93°, das Isomere aber bei 94°. Es mußten daher beide Substanzen dargestellt werden, worauf der Vergleich ergab, daß die fragliche Substanz identisch mit der Acetylverbindung des *sym.* Methyl-phenyl-hydrazins (XIX) war. Das ursprüngliche Kondensationsprodukt und sein Methylderivat sind demnach analog wie die Bezoylderivate I und VI konstituiert.

Von den sonstigen Versuchen, die mit dem 1-Phenyl-2-acetyl-hydrazid des Oxymethylen-acetophenons angestellt wurden, sei nur noch erwähnt, daß es sich nach Schotten-Baumann benzoylieren ließ. Der Körper schmolz fast bei der gleichen Temperatur, wie das oben erwähnte Dibenzoyl-phenylhydrazid vom Schmp. 163—164°, nämlich bei 161,5—162,5°, gab jedoch mit ihm eine starke Depression.

Es war also bei der Benzoylierung nicht etwa gleichzeitig das Acetyl durch einen zweiten Benzoesäurerest verdrängt worden, sondern das erwartete Acetyl-benzoyl-phenylhydrazid entstanden. Durch alkoholische Lauge wurde die Substanz glatt in das Monobenzoyl-phenylhydrazid vom Schmp. 188° verwandelt. Aus dieser Tatsache folgt, so lange man nicht mit molekularen Umlagerungen rechnet, daß von den beiden für das gemischte Diacylderivat in Betracht kommenden Formeln XXIa und XXIb die erste zutrifft.

XXIa. $C_6H_5.CO.CH:CH.\dot{N}.C_6H_5$ XXIb. $C_6H_5.CO.CH:CH.\dot{N}.C_6H_5$
$C_6H_5.CO.\dot{N}.CO.CH_3$ $\dot{N}:C.CH_3$
$\dot{O}.CO.C_6H_5$

Mehrere Kondensationsversuche mit Oxymethylen-acetophenon und käuflichem

as. Acetyl-phenylhydrazin

lieferten neben schmierigen Produkten überraschenderweise denselben Körper vom Schmp. 169—170°, den man bei Verwendung des *sym.* Acetyl-phenylhydrazins erhalten hatte; ein Ergebnis, das zunächst unverständlich war. Als man aber den Versuch mit selbstbereitetem *as.* Acetyl-phenylhydrazin[1]) wiederholte, entstand jene Verbindung nicht mehr, sondern nur ein öliges Produkt. Das käufliche Hydrazinpräparat hatte daher offenbar eine Beimengung von symmetrischer Verbindung enthalten. Da das neue Kondensationsprodukt sich schwer reinigen ließ, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

Da, wie früher mitgeteilt, bei der Kondensation des benzoylierten Oxymethylen-acetophenons mit Phenylhydrazin dieses mit der Phenyliminogruppe reagiert, war zu prüfen, ob sich die Acyl-hydrazine in gleicher Weise verhalten. Man ließ daher

Benzoyl-hydrazin

auf den genannten Benzoesäureester einwirken und erhielt eine Verbindung, die bei 145—146° schmolz und unter Austritt von Benzoesäure aus den Komponenten entstanden war.

---

[1]) Nach der Methode von Behrend u. Reinsberg, Ann. Chem. 377, 207 (1910).

Von den in Betracht kommenden Formeln

XXIIa. $C_6H_5.CO.CH:CH.\dot{N}H$ XXIIb. $C_6H_5.CO.CH_2.CH:\dot{N}$
$C_6H_5.CO.\dot{N}H$ $C_6H_5.CO.\dot{N}H$

XXIII. $C_6H_5.CO.CH:CH.\dot{N}.CO.C_6H_5$
$\dot{N}H_2$

fällt die letzte weg, weil sie der Alkalilöslichkeit des Körpers nicht Rechnung trägt. Abweichend vom Phenyl-hydrazin hat also das Benzoylhydrazin seine Aminogruppe zur Kondensation verwendet. Daß darnach bei der Wechselwirkung zwischen dem freien Oxymethylenderivat und Benzoyl-hydrazin die gleiche Verbindung entstand, entsprach der Erwartung.

Gibt man dem Körper die Formel XXIIb, so wäre er analog wie das Benzoyl-phenylhydrazon VIIIa gebaut, und er sollte sich daher gegen Laugen ähnlich wie dieses verhalten. Dies ist aber nicht der Fall, denn als man die Substanz mit alkoholischer Lauge kochte, entstand nicht ein Phenyl-benzoyl-pyrazol, sondern als Hauptprodukt trat das Benzoylhydrazon des Acetophenons auf. Das Alkali hatte also offenbar zunächst den Körper in seine Bestandteile gespaltet, darauf das Oxymethylenderivat zum Acetophenon abgebaut, und dieses hatte sich schließlich mit dem Benzoyl-hydrazin kondensiert. Dieser Reaktionsverlauf spricht dafür, daß die Verbindung das Benzoyl-hydrazid der Formel XXIIa ist.

Dimethylsulfat und Natronlauge führten das Hydrazid in einen Körper über, der nur wenig höher als das Ausgangsmaterial schmilzt, nämlich bei 147—148°, und nach den Analysen ein Dimethylderivat des Hydrazids ist. Näher beschäftigt haben wir uns mit der Substanz nicht.

Anscheinend interessantere Produkte entstehen, wenn man das Hydrazid mit Eisessig kocht oder im Vakuum destilliert. In beiden Fällen wurden neben *sym.* Dibenzoyl-hydrazin eine Verbindung von saurem Charakter und eine Base gewonnen. Zeitmangel hat vorläufig die Untersuchung dieser Körper verhindert, doch ist sie in Aussicht genommen.

Die im vorstehenden besprochenen Versuche haben weitere Belege für die Vielseitigkeit der Reaktionsmöglichkeiten zwischen Oxymethylen-ketonen und Hydrazinen erbracht, lassen jedoch

gleichzeitig erkennen, daß es auch auf diesem Gebiet Regeln gibt. So hat sich herausgestellt, daß anscheinend allgemein in Hydrazinen vom Schema R.NH.NH.Ac, wo R Wasserstoff, Äthyl oder Aryl, Ac ein beliebiger Säurerest sein kann, die acylierte Aminogruppe nicht zur Kondensation verwandt wird, sondern stets die andere. Es ist dies insofern bemerkenswert, als der Eintritt von Phenyl, das zu den „negativen" Radikalen gerechnet wird, umgekehrt die Kondensationsfähigkeit der basischen Gruppe steigert. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten würde die Annahme bieten, daß in den Acyl-hydrazinen die Gruppe NH.CO.R weitgehend enolisiert ist, doch fragt es sich, ob dies wirklich der Fall ist.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß auch bei der Umsetzung von Phenylhydrazin mit gewissen Halogenderivaten bestimmte Gesetzmäßigkeiten bestehen, die vor allem von Rupe[1]) und seinen Mitarbeitern festgestellt worden sind. Nach den Untersuchungen dieses Forschers entsteht nämlich bei der Einwirkung von $Cl.CH_2.CO.NRR'$ auf Phenylhydrazin ein unsymmetrisches Derivat, wenn die Gruppe NRR' ausgesprochen basischen Charakter besitzt, ein symmetrisches, wenn das Gegenteil der Fall ist, ein Gemisch von beiden Formen bei unausgesprochenem Charakter. Allerdings gilt diese Regel nicht widerspruchslos. Man könnte diesen Unterschied darauf zurückführen, daß das negative Phenyl einen positiven Rest anzuziehen, einen negativen abzustoßen sucht. Auf die von uns untersuchten Fälle ist diese Erklärung nicht anwendbar; beide Reihen von Erscheinungen haben daher vermutlich nichts miteinander zu tun.

In präparativer Hinsicht kommt möglicherweise der oben erwähnten Synthese von 4-Acyl-pyrazolen einige Bedeutung zu, da sie die bequeme Darstellung bestimmter Vertreter dieser Körpergruppe gestattet. Jedoch muß noch festgestellt werden, in welchem Umfang die Methode anwendbar ist. Dies wird vermutlich davon abhängen, ob bei der Kondensation von Oxymethylen-ketonen mit Acyl-hydrazinen überwiegend

[1]) Ann. Chem. **301**, 55 (1898). — Auf weiteres, bisher nur in Dissertationen veröffentlichtes Material machte uns Herr Rupe freundlichst aufmerksam.

Hydrazone oder Hydrazide entstehen, ein Punkt, über den noch keine Klarheit besteht.

Im Anschluß an die Versuche mit Acyl-hydrazinen haben wir begonnen, auch die Einwirkung alkylierter Phenylhydrazine, in erster Linie der beiden Methyl-phenylhydrazine, auf Oxymethylen-ketone zu studieren, jedoch mußte aus äußeren Gründen die Untersuchung abgebrochen werden, bevor die Natur der entstandenen Körper sicher aufgeklärt war. Über diese Versuchsreihen soll daher erst später berichtet werden.

Experimenteller Teil

1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazid des Oxymethylen-acetophenons (I) (1-Phenyl-1-[β-benzoyl-vinyl]-2-benzoyl-hydrazin)

Eine ätherische Lösung von freiem Oxymethylen-acetophenon, die aus 6 g des rohen Natriumsalzes bereitet worden war, versetzte man mit 5,3 g *sym.* Benzoyl-phenylhydrazin in Alkohol und ließ das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen. Da anscheinend keine Umsetzung stattfand, kochte man es 2 Stunden, verjagte dann die Lösungsmittel und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Feine, glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 155—155,5°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und Aceton, leicht in stark verdünnter Natronlauge, mit gelber Farbe. Von rein wäßriger Sodalösung wird die Substanz schwer aufgenommen, dagegen leicht von alkoholisch-wäßriger. Mit Eisenchlorid keine Färbung.

Nachdem das Präparat etwa 3 Monate aufbewahrt worden war, sinterte es bei 155° nur noch etwas zusammen und schmolz unscharf bei 184—186°. Ein neues Präparat, das auf die gleiche Weise wie das erste dargestellt wurde, schmolz nach dem Umkrystallisieren scharf bei 188° und behielt diesen Schmelzpunkt, als man es in Alkali löste und mit Säure wieder ausfällte.

0,0985 g (neu) gaben 0,2779 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
0,0967 g (alt) „ 7,25 ccm N bei 24° und 748 mm.
0,1047 g (neu) „ 7,75 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
C	77,1	77,0 %
H	5,3	5,5 „
N	8,2	8,2 8,4 %

Zur Spaltung kochte man den Körper eine Stunde mit alkoholischer Lauge. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nichts aus, dagegen fällte Säure eine Substanz, die roh bei 164°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 167—168° schmolz und sich als *sym.* Benzoyl-phenylhydrazin erwies.

Um das Hydrazid vom Schmp. 155° zu reduzieren, gab man zu seiner heißen alkoholischen Lösung abwechselnd Zinkstaub und Eisessig, kochte zum Schluß etwa eine Stunde, machte alkalisch und leitete Wasserdampf durch. Weder Anilin noch sonst ein Amin konnten nachgewiesen werden. Die im Kolben zurückgebliebene Lösung befreite man durch Äther von einer Schmiere und säuerte darauf an. Der in reichlicher Menge ausfallende Niederschlag war wiederum *sym.* Benzoyl-phenylhydrazin.

Benzoylierung. Bei einem Versuch, das Hydrazid vom Schmp. 155° in kaltem Pyridin zu benzoylieren, erhielt man es unverändert zurück. In der Wärme bildete sich dagegen leicht ein Benzoylderivat, das auch nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen werden konnte. Feine, weiße Prismen aus Alkohol. Schmp. 163—164°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Laugen.

0,0952 g gaben 0,2713 CO_2 und 0,0440 g H_2O.
0,0844 g „ 4,7 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_3N_2$:		Gefunden:
C	78,0	77,7 %
H	5,0	5,2 „
N	6,3	6,3 „

Benzoylierungsversuche mit der bei 188° schmelzenden Form des Hydrazids hatten keinen Erfolg. Dagegen ging umgekehrt das Dibenzoylderivat in das hochschmelzende Monobenzoyl-hydrazid über, als man es bei Zimmertemperatur 2 Stunden in alkoholischer Natronlauge stehen ließ, und die tief gelb gefärbte Lösung dann ansäuerte. Das ausgefallene Rohprodukt war bereits fast rein, denn es schmolz

bei 186°. In der Kälte geht die Verseifung nicht weiter, denn nach 36stündigem Stehen der alkoholisch-alkalischen Lösung erhielt man aus ihr das hochschmelzende Monobenzoylderivat unverändert zurück.

Methylierung. Als man eine Lösung des Benzoylphenyl-hydrazids vom Schmp. 155° in kalter Natronlauge mit Dimethylsulfat schüttelte, erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark, und das Methylderivat (VI) schied sich als gelbliches, schmieriges Produkt ab. Beim Verreiben mit Alkohol erstarrte es und konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden. Farblose, mikroskopische Prismen vom Schmp. 158,5° bis 159°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Laugen und verdünnten Säuren. Von konz. Salzsäure wird die Substanz mit gelber Farbe aufgenommen.

0,1076 g gaben 0,3066 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,1098 g „ 7,8 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:
C	77,5	77,7 %
H	5,7	5,4 „
N	7,9	8,0 „

Den gleichen Körper erhielt man, als man das Hydrazid mit Jodmethyl und Alkali eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzte, oder die bei 188° schmelzende Form des Hydrazids methylierte.

Zur Verseifung kochte man die Substanz $^1/_2$ Stunde mit alkoholischer Natronlauge, wobei sich die Flüssigkeit tief orangegelb färbte. Beim Abdampfen des Alkohols schied sich ein Niederschlag aus, dessen Menge sich auf Wasserzusatz noch vermehrte. Roh schmolz der Körper bei 130—132°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135—136°.

0,0996 g gaben 11,0 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	12,4	12,4 %

Eigenschaften und Analyse charakterisierten die Verbindung als 1-Methyl-1-benzoyl-2-phenyl-hydrazin. Der Vergleich mit einem Präparat, das durch Benzoylierung von

sym. Methyl-phenyl-hydrazin nach Schotten-Baumann gewonnen worden war[1]), bestätigte die Identität.

Das isomere 1-Methyl-2-benzoyl-1-phenyl-hydrazin stellte man durch Erhitzen von *sym.* Benzoyl-phenyl-hydrazin mit Jodmethyl und Alkali dar.[2]) Es schmolz, wie angegeben, bei 153°. Zur Kondensation mit Oxymethylen-acetophenon kochte man eine alkoholisch-ätherische Lösung der beiden Stoffe 6 Stunden unter Rückfluß, erhielt jedoch beim Aufarbeiten das Hydrazin quantitativ zurück. Wie das *sym.* Benzoyl-phenyl-hydrazin wird auch die methylierte Verbindung durch einstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge nicht verseift.

Benzoyl-phenylhydrazon des Benzoyl-acetaldehyds (VIIIa)

Eine ätherische Lösung von Oxymethylen-acetophenon aus 3 g rohem Natriumsalz und 2,7 g *as.* Benzoyl-phenylhydrazin ließ man eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, verdunstete den Äther, verrieb die zurückgebliebene Schmiere mit Methylalkohol und krystallisierte das fest gewordene Produkt aus wenig Alkohol um. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 132° bis 133°. Mäßig löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Äther und Alkohol.

0,1172 g gaben 0,3301 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
0,0794 g „ 5,95 ccm N bei 18° und 743 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
C	77,2	76,8 %
H	5,3	5,5 „
N	8,2	8,4 „

Der gleiche Körper entstand, als man äquimolekulare Mengen von benzoyliertem Oxymethylen-acetophenon und *as.* Benzoyl-phenylhydrazin einen Tag in Äther zusammen stehen ließ. Das Hydrazon schied sich hierbei in weißen Kryställchen ab; in der Mutterlauge befand sich die abgespaltete Benzoesäure.

Um die Verbindung zu reduzieren, löste man sie in siedendem Alkohol auf und versetzte nach und nach mit Zink-

[1]) Knorr u. Weidel, Ber. **42**, 3527 (1909).
[2]) Tafel, Ber. **18**, 1743 (1885).

staub und Eisessig. Aus der nach einer Stunde filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen von Benzanilid aus. Anilin war nicht entstanden.

Zur Benzoylierung erwärmte man eine Lösung von 1,7 g Hydrazon und 0,7 g Benzoylchlorid in Pyridin etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Die anfangs schmierige Substanz krystallisierte aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln. Schmp.: 162,5° bis 163°. Der Körper hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Stammsubstanz.

0,0794 g gaben 4,65 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_3N_2$:		Gefunden:
N	6,3	6,5 %

1,5-Diphenyl-4-benzoyl-pyrazol (IX)

Eine Lösung des Hydrazons vom Schmp. 132—133° in alkoholischer Natronlauge kochte man 5 Minuten, wobei sie sich dunkelrot färbte, verjagte den Alkohol und versetzte mit Wasser. Das ausfallende Produkt schmolz roh bei 142—143° und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Bei einem zweiten Versuch kochte man $^3/_4$—1 Stunde und erhielt die gleiche Substanz in quantitativer Ausbeute. Die Prüfung auf etwa abgespaltete Benzoesäure fiel negativ aus. Ferner bildete sich das Pyrazol, als man zu einer kalten alkoholischen Lösung des Hydrazons etwas 2 n-Natronlauge gab und das Gemisch einen Tag stehen ließ. Nach dieser Zeit hatte sich das Reaktionsprodukt in schönen Nadeln abgeschieden, die den richtigen Schmelzpunkt besaßen. Endlich entstand der Körper auch, als man äquimolekulare Mengen Hydrazon und Pottasche in Methyl-äthyl-keton 2 Stunden mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade kochte. Nach dem Eindunsten des Filtrats hinterblieb eine feste Masse, die durch Verreiben mit Methylalkohol von geringen anhaftenden Mengen einer Schmiere befreit wurde und sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als rein erwies.

Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 144—145°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in Laugen und ver-

dünnten Mineralsäuren, dagegen löslich in konzentrierter Salzsäure.

0,1190 g gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0559 g H_2O.
0,1458 g „ 11,35 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
C	81,4	81,3 %
H	5,0	5,3 „
N	8,6	8,9 „

Zur Gewinnung eines Vergleichspräparates erhitzte man unter Benutzung eines Verfahrens von Balbiano[1]) 4,4 g 1,5-Diphenylpyrazol und 2,8 g Benzoylchlorid 6 Stunden im Rohr auf 250°. Das Reaktionsprodukt, eine zähe, dunkle Schmiere, wurde in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten fielen glänzende, kleine Blättchen aus, die roh bei 141—142°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 144—145° schmolzen und mit den früheren Präparaten keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften stimmte die Substanz mit den anderen Produkten überein.

Benzoyl-phenylhydrazon des p-Toluyl-acetaldehyds (XI)

Das Oxymethylen-methyl-p-tolyl-keton ist bereits von Benary[2]) und seinen Mitarbeitern dargestellt worden. Wir haben aus dem rohen Natriumsalz das Enol durch Essigsäure in Freiheit gesetzt und ohne weitere Reinigung alsbald in ätherischer Lösung mit *as.* Benzoylhydrazin kondensiert. Auf 6 g Natriumsalz wurden rd. 5 g des Hydrazins angewendet. Nach 5 stündigem Stehen blies man den Äther ab, verrieb die hinterbleibende Schmiere mit Methylalkohol, bis sie fest geworden war, und krystallisierte das Produkt schließlich aus demselben Mittel um. Feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 132,5—134°. In den meisten organischen Mitteln in der Kälte verhältnismäßig schwer, in der Hitze leicht löslich. Bei Zusatz von wenig Alkohol löslich in Natronlauge, unlöslich in verdünnter Salzsäure. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

[1]) Ber. **26**, R. 600 (1893).
[2]) Ber. **59**, 111 (1926).

0,1000 g gaben 7,25 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,9	8,0 %

1,5-Diphenyl-4-[p-toluyl]-pyrazol (XII)

Kochte man das Hydrazon 5 Minuten mit alkoholischer Natronlauge oder ließ eine solche Lösung etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so schied sich das Pyrazol als fester Körper aus, den man aus Alkohol umkrystallisierte. Mikroskopisch kleine, farblose Prismen vom Schmp. 151—152°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin.

0,1075 g gaben 8,35 ccm N bei 23° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
N	8,3	8,5 %

Um ein Vergleichspräparat zu erhalten, erhitzte man ein Gemisch von 1,5-Diphenyl-pyrazol und p-Toluylsäurechlorid einige Stunden im Rohr auf ungefähr 250°. Die entstandene teerige Masse kochte man mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle aus, jedoch schied sich das Produkt wiederum schmierig ab. Man verdampfte nunmehr zur Trockne, strich den Rückstand auf Ton, wo er zu einem braunen Pulver eintrocknete, befreite dieses durch Verreiben mit Natronlauge von Spuren beigemengter Säure und krystallisierte die Substanz schließlich mehrfach unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol um. So erhielt man feine, weiße Prismen, die bei 163—164° schmolzen, jedoch mit dem anderen, niedriger schmelzenden Präparat keine Schmelzpunktsdepression gaben, vielmehr schmolz ein Gemisch ungefähr gleicher Teile bei 155—157°. Versuche, den Schmelzpunkt des ersten Präparats durch Umkrystallisieren aus anderen Mitteln, wie Benzol + Petroläther oder Ligroin, höher zu treiben, hatten keinen Erfolg. Eine bestimmte Ursache für diese Schmelzpunktsdifferenz vermögen wir nicht anzugeben; daß beide Präparate trotzdem identisch waren, ist u. E. nicht zu bezweifeln.

1-Phenyl-5-[p-toluyl]-4-benzoyl-pyrazol (XIV)

Um zu dem noch nicht beschriebenen *as.* p-Toluyl-phenylhydrazin zu gelangen, erhitzte man zunächst *sym.* Acetyl-phenyl-

hydrazin (15 g) und p-Toluylsäurechlorid (15,5 g) mit wenig Äther 3 Stunden im Rohr auf 100°. Das entstandene 1-Acetyl-2-[p-toluyl]-2-phenyl-hydrazin wurde aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, bildete weiße Nädelchen und schmolz bei 165—166°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

0,1262 g gaben 11,6 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	10,4	10,5 %

Zur Abspaltung des Acetyls kochte man die Verbindung mit 2 n-Schwefelsäure, bis nahezu alles gelöst war, schüttelte das Filtrat mit Chloroform durch, um Reste von Ausgangsmaterial zu entfernen, neutralisierte mit Natronlauge, schüttelte wiederum mehrfach mit Chloroform durch, dampfte den Auszug ein und krystallisierte den Rückstand aus Petroläther um. Das *as.* p-Toluyl-phenylhydrazin stellt weiße Nädelchen dar, schmilzt bei 80—82° und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,0916 g gaben 10,2 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	12,4	12,5 %

Die Kondensation dieses Hydrazins mit Oxymethylen-acetophenon geschah, wie üblich, in ätherischer Lösung, jedoch erhitzte man in diesem Falle eine Stunde auf dem Wasserbade. Da der nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene Rückstand schmierig war, erwärmte man ihn direkt mit Natronlauge. Zunächst löste sich alles auf, dann aber schied sich ein bräunlicher, fester Körper ab, der zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz, das 1-Phenyl-5-[p-toluyl]-4-benzoyl-pyrazol, war nunmehr rein weiß und schmolz bei 172—173°, d. h. ein paar Grade tiefer als das auf anderem Wege (vgl. unten) gewonnene Vergleichspräparat. Zu weiteren Krystallisationen reichte die geringe Menge nicht mehr aus. Der Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichspräparat wies keine Depression auf, während ein Gemisch der Substanz mit 1,5-Diphenyl-4-toluyl-pyrazol vom Schmp. 151° bei 143—145° schmolz.

1-Phenyl-5-[p-toluyl]-pyrazol

5,4 g Phenylhydrazin und freies Oxymethylen-methyl-p-tolyl-keton aus 13 g rohem Natriumsalz gab man unter Kühlung in ätherischer Lösung zusammen. Bald schied sich das Phenylhydrazid oder 2-[β-p-toluyl-vinyl]-1-phenyl-hydrazin aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 124—125°; bei längerem Liegen sank der Schmelzpunkt auf 121—122°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther. Die Lösung in alkoholischem Alkali ist anfangs gelb, färbt sich aber rasch rot, da das Hydrazid zum Azokörper oxydiert wird.

0,0633 g gaben 6,2 ccm N bei 16° und 745 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	11,1	11,1 %

Als man das Hydrazid unter gewöhnlichem Druck destillierte, ging bei 220—224° ein Öl über, das in der Vorlage erstarrte. Das Produkt, das 1-Phenyl-5-[p-toluyl]-pyrazol, schmolz im Rohzustand bei etwa 60°, nach dem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther konstant bei 61,5—62,5°. Feine, glasglänzende Prismen; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,1172 g gaben 12,55 ccm N bei 19° und 747 mm.[1])

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,0	12,0 %

Das 4-Benzoylderivat wurde durch 5stündiges Erhitzen von 3,5 g Pyrazol und 2,1 g Benzoylchlorid im Rohr auf 200° bis 220° gewonnen und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Weißes Pulver vom Schmp. 178,5°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. War identisch mit dem oben besprochenen Präparat.

0,0918 g gaben 6,9 ccm N bei 17° und 746 mm.[1])

Berechnet für $C_{23}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
N	8,3	8,5 %

[1]) Analyse von Herrn stud. Hopf.

1-Phenyl-3-[p-toluyl]-pyrazol (XVI)

Äquimolekulare Mengen von Oxymethylen-methyl-p-tolylketon und *sym.* Formyl-phenylhydrazin erwärmte man unter Rückfluß eine Stunde auf dem Wasserbade, verjagte den Äther und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Das 1-Formyl-2-phenyl-hydrazid des genannten Oxymethylenketons (XV) bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 180,5° und wird von Eisessig, Aceton, Alkohol und Benzol ziemlich leicht, von Äther und Ligroin schwer aufgenommen. In alkoholischer Lauge löst es sich mit gelber Farbe.

0,0866 g gaben 7,85 ccm N bei 21° und 746 mm.[1])

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	10,0	10,0 %

Zur Überführung in das 1-Phenyl-3-toluyl-pyrazol kochte man das Hydrazid ungefähr $^1/_2$ Stunde mit 2 n-Salzsäure, nahm nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mit Lauge durch und dampfte den Auszug ein. Der Rückstand schmolz roh bei 92—93°. Aus Alkohol erhielt man das Pyrazol in feinen, weißen Nadeln, die konstant bei 95,5° — statt 94° (Literatur) — schmolzen. Hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere.

0,1093 g gaben 11,7 ccm N bei 21° und 745 mm.[1])

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,0	11,9 %

Zu dem gleichen Pyrazol gelangte man auf dem folgenden Wege. Man verwandelte zunächst das Oxymethylenderivat durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung in seinen Benzoesäureester. Schöne Prismen aus Methylalkohol. Schmp.: 86—87°. Im allgemeinen leicht löslich; etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0922 g gaben 0,2601 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	76,7	76,9 %
H	5,3	5,5 „

Zu einer Lösung von 5,3 g Benzoat in Äther ließ man unter Eiskühlung langsam 2,2 g Phenylhydrazin tropfen. Nach

[1]) Analysen von Herrn stud. Hopf.

kurzer Zeit hatten sich in reichlicher Menge schwach gelb gefärbte Blättchen ausgeschieden, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. In diesem Zustande schmolz der Körper bei 105—108°. Bei einem Versuch, die im allgemeinen schwer lösliche Verbindung aus heißem Methylalkohol umzukrystallisieren, verwandelte sie sich in das 1,3-Phenyl-toluyl-pyrazol vom Schmp. 95°. Beim Umkrystallisieren aus warmem Aceton ging sie dagegen in ein Isomeres über, das bei 172,5° bis 173,5° schmolz und bei stärkerem Erhitzen gleichfalls das genannte Pyrazol lieferte. Auch diese Substanz ist in den meisten Mitteln schwer löslich.

0,0460 g (105—108°) gaben 4,6 ccm N bei 16° und 745 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	11,1	11,4 %

Aus einer alkoholischen Lösung, die äquimolekulare Mengen von dem eben beschriebenen Phenylhydrazid oder 1-[β-p-Toluyl-vinyl]-1-phenyl-hydrazin (XVII) und von p-Nitrobenzaldehyd enthielt und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt war, fiel das p-Nitrobenzalderivat des Hydrazins (XVIII) im Laufe $^1/_2$ Stunde in eigelben Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute war fast quantitativ. Schmp.: 181,5°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

0,0687 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3N_3$:		Gefunden:
N	10,9	10,8 %

1-Phenyl-2-acetyl-hydrazid des Oxymethylen-acetophenons (nach I)
(1-Phenyl-1-[β-benzoyl-vinyl]-2-acetyl-hydrazin)

Eine ätherisch-alkoholische Lösung von Oxymethylen-acetophenon — aus 6 g rohem Natriumsalz — und 3,8 g *sym.* Acetylphenylhydrazin erwärmte man $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, blies darauf das Lösungsmittel ab, verrieb den öligen Rückstand mit Methylalkohol, bis er fest wurde und krystallisierte aus Alkohol oder Benzol um. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. Von verdünnten

Laugen wird die Substanz leicht, mit grünstichig gelber Farbe, aufgenommen, von Sodalösung erst nach dem Verreiben mit Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,0890 g gaben 0,2368 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.
0,0619 g „ 5,5 ccm N bei 14° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
C	72,8	72,6 %
H	5,8	6,1 „
N	10,0	10,2 „

Zur Verseifung löste man die Substanz in Alkohol, fügte etwas Natronlauge hinzu und kochte kurz auf. Man vertrieb darauf den Alkohol, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknete und dampfte ein. Aus dem öligen Rückstand, der, wie bereits bemerkt, vermutlich aus Phenylhydrazin und Acetophenon bestand, schied sich eine geringe Menge von Krystallen ab, die für sich und mit *sym.* Acetyl-phenylhydrazin gemischt bei 127—128° schmolzen, also diese Verbindung darstellten.

Methylierung. Beim Schütteln einer Lösung des Hydrazids in 2 n-Natronlauge mit Dimethylsulfat erwärmte sich die Flüssigkeit, und es schied sich ein anfangs schmieriges Produkt aus, das beim Kratzen rasch krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde es aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Strahlig verwachsene Prismen vom Schmp. 135,5—136,5°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, jedoch löslich, mit gelber Farbe, in konzentrierter Salzsäure.

0,1174 g gaben 0,3155 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.[1])
0,1013 g „ 8,8 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
C	73,4	73,3 %
H	6,2	6,2 „
N	9,5	9,7 „

Zur Spaltung kochte man die Substanz $^1/_4$ Stunde mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge, verdünnte die gelb gewordene Flüssigkeit mit Wasser und zog mit Äther aus. Da der nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene ölige Rückstand nicht

[1]) Analyse von Herrn Delijski.

zum Erstarren gebracht werden konnte, destillierte man ihn. Bei etwa 200° ging Acetophenon über; zwischen 270° und 280° ein Öl, das bald fest wurde. Roh schmolz das Produkt bei 88—90°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 91—92°.

Von den erforderlichen Vergleichspräparaten stellte man das eine aus *as.* Methyl-phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid dar. Die einmal aus Äther umkrystallisierte Substanz besaß den von E. Fischer[1]) angegebenen Schmp. 92—93° und gab mit dem Spaltungsprodukt eine starke Depression.

Um das Isomere zu gewinnen, versetzte man eine ätherische Lösung von *sym.* Methyl-phenylhydrazin mit Pyridin und der berechneten Menge Acetylchlorid. Das Reaktionsprodukt war anfangs ölig, wurde aber beim Reiben rasch fest. Aus der mit Tierkohle gekochten ätherischen Lösung schieden sich Krystalle ab, die bei 88—89° schmolzen und in Mischung mit dem Spaltungsprodukt dessen Schmelzpunkt nicht erniedrigten. Danach ist die Verbindung das 1-Methyl-1-acetyl-2-phenylhydrazin (XIX). Ebert und Reuter[2]), die den Körper zuerst durch Spaltung einer quartären Base des 2,3-Dimethyl-1-phenylpyrazolons erhielten, fanden den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 94°.

Benzoylderivat (XXIa). Man schüttelte das Hydrazid vom Schmp. 169—170° in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid und krystallisierte das in guter Ausbeute erhaltene Produkt aus Alkohol um. Glänzende, weiße, feine Nadeln vom Schmp. 161,5—162,5°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Natronlauge und verdünnter Salzsäure.

0,0859 g gaben 5,6 ccm N bei 21° und 744,5 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_3N_2$:		Gefunden:
N	7,3	7,2 %

Als man die Verbindung bei Zimmertemperatur in alkoholisch-wäßriger Lauge stehen ließ, wurde der Essigsäurerest abgespaltet und es entstand das Benzoyl-phenyl-hydrazid vom Schmp. 188°.

---

[1]) Ann. Chem. **239**, 250 (1887).

[2]) Chem.-Ztg. **25**, 43 (1901).

2-Benzoyl-hydrazid des Oxymethylen-acetophenons (XXIIa) (1-[β-Benzoyl-vinyl]-2-benzoyl-hydrazin)

Man vermischte die alkoholischen Lösungen von 2,5 g benzoyliertem Oxymethylenderivat und 1,36 g Benzoyl-hydrazin und ließ sie $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Es hatte sich nur ein geringer Niederschlag gebildet; beim Reiben mit dem Glasstab schieden sich ungefähr 2,8 g aus. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 145—146°.

In einem zweiten Versuch fügte man zu einer ätherischen Lösung von freiem Oxymethylen-acetophenon — aus 6 g rohem Natriumsalz — 3,4 g Benzoyl-hydrazin in Alkohol. Nach kurzer Zeit fiel ein dicker Brei von Krystallen aus, die sich als identisch mit dem ersten Präparat erwiesen.

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln verhältnismäßig schwer löslich. Von Natronlauge wird er mit gelber Farbe aufgenommen; in verdünnter Salzsäure löst er sich nicht. Mit Eisenchlorid gibt er eine dunkelgrüne Färbung.

0,1373 g gaben 0,3620 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
0,1256 g „ 12,0 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C	72,1	71,9 %
H	5,3	5,6 „
N	10,5	10,7 „

Zur Spaltung kochte man das Hydrazid etwa $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß mit alkoholischer Natronlauge, verjagte den Alkohol und gab Wasser hinzu. Es schied sich ein anfangs öliges Produkt aus, das rasch erstarrte und darauf aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 153,5—154°. Die Mutterlauge roch stark nach Acetophenon. Die Analyse und ein Vergleichspräparat aus Acetophenon und Benzoyl-hydrazin ergaben, daß das Acetophenon-benzoylhydrazon vorlag.

0,0985 g gaben 0,2724 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.
0,1160 g „ 12,0 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
C	75,6	75,4 %
H	5,9	6,2 „
N	11,8	11,6 „

Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwerer in Äther, Alkohol und Benzol.

Dimethylderivat. Eine Lösung des Hydrazids in Natronlauge wurde mit Dimethylsulfat geschüttelt; unter lebhafter Erwärmung schied sich ein Öl ab, das bald erstarrte, worauf man die Substanz aus Alkohol umkrystallisierte. Farblose Prismen vom Schmp. 147—148°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, unlöslich in Natronlauge; mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,0976 g gaben 0,2632 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
0,1239 g „ 10,5 ccm N bei 20° und 747 mm.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ (Monomethylderivat).	Ber.:	C 72,8,	H 5,8,	N 10,0 %
$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (Dimethylderivat).	„	C 73,4,	H 6,2,	N 9,5 „
	Gef.:	C 73,6,	H 6,4,	N 9,5 „

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über den Einfluß von Phenoxygruppen und ihren Abkömmlingen auf die Halochromieerscheinungen in bekannten Chromogenen

(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. V)[1]

Von

W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering
und **E. Hausdörfer**

(Vorgetragen in der Sitzung der Bonner Chemischen Gesellschaft am 18. Juli 1927)

(Eingegangen am 7. Oktober 1926)

Während die Wirkung einer Methoxygruppe auf die Halochromiefarbe nach allen Richtungen gut untersucht ist, sind die Angaben über den Einfluß einer Phenoxygruppe äußerst spärlich und an vergleichenden Untersuchungen fehlt es ganz.

Derivate des Diphenyläthers

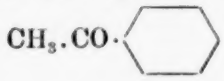
a) Einseitige Chalkone

Da die Phenylierung eines Hydroxyls in komplizierterem Molekül mit Schwierigkeiten verbunden ist, empfahl es sich, von dem nach der Methode von Ullmann und Sponagel[2] leicht zugänglichen Diphenyläther auszugehen und diesen in die zu untersuchenden Körper überzuführen. Es kamen zunächst Acetophenon-, Benzophenon- und besonders Chalkonderivate in Frage, welche aus dem schon von H. Kipper dargestellten p-Phenoxyacetophenon bereitet wurden. Daß es sich bei allen angeführten Abkömmlingen des Diphenyläthers um Paraverbindungen handelt, wurde durch Synthese bewiesen.

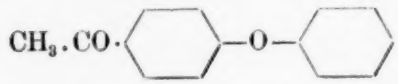
[1]) IV. Mitt.: Dies. Journ. [2] **114**, 179 (1926).

[2]) Ber. **38**, 2211 (1905); Ann. Chem. **350**, 88 (1906).

Von relativ geringer optischer Wirkung ist die Einführung einer Phenoxygruppe in das Acetophenon:

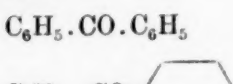


H_2SO_4-Konz. gelb

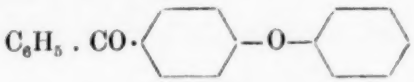
I. 

schwach gelb

während beim Benzophenon ein deutlich bathochromer Effekt sichtbar wird:

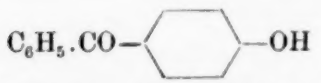


H_2SO_4-Konz. fast farblos

II. 

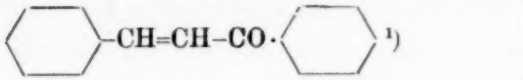
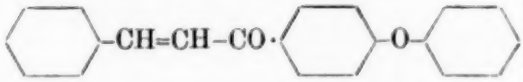
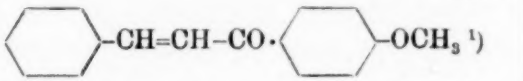
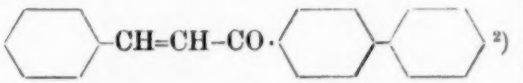
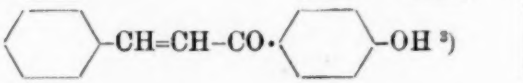
gelb

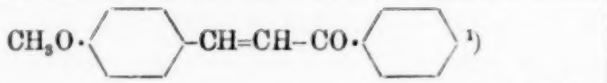
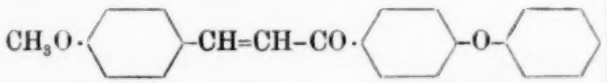
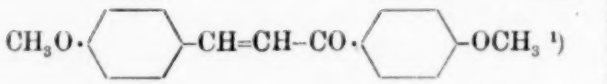
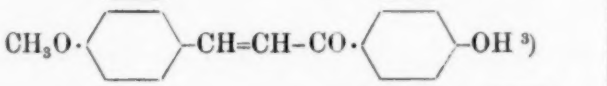
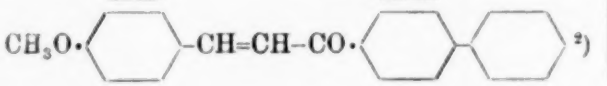
grünstichig gelb



grünstichig gelb (schwach)

In der Reihe der Chalkone ist die Wirkung des Phenoxyls durchaus eindeutig bathochrom, wie folgende beide Tabellen zeigen (vgl. Tabellen S. 339). Da die Farben in konzentrierter Schwefelsäure sehr rasch verblassen und oft schon nach einer halben Stunde deutlich verändert sind, erfolgte die Farbablesung unmittelbar nach der Auflösung, alsdann stimmt die Farbtönung mit den bedeutend länger haltbaren Farben in Eisessig gut überein. Die Eisessiglösung des Chalkons wurde unter Kühlung so lange tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis keine Farbänderung mehr eintrat. Zu Vergleichszwecken wurden in die Tabellen Chalkone mit gleichständigen Oxy-, Methoxy-, Phenoxy- und Phenylgruppen (Biphenylderivate) aufgenommen. Die Reihenfolge der Farbvertiefung ist bei beiden Chalkonreihen gleich bis auf Oxy- und Phenylderivate. In der Benzaldehydreihe zeigt die freie Oxyverbindung die tiefste Halochromiefarbe, während in der Anisaldehydreihe diese dem Biphenylvertreter zukommt. Für die Phenoxygruppe jedoch sind alle Ergebnisse einhellig. Sie wirkt beim Eintritt in das Chalkonmolekül leicht bathochrom, bleibt aber in dieser Wirkung hinter Phenyl-, Hydroxyl- und auch Methoxyl- zurück. Die stärkste Halochromiefarbe liegt bei den Verbindungen mit freiem OH, und den Biphenylderivaten, die

	Benzaldehydreihe	Eisessig + H_2SO_4-Konz.	H_2SO_4-Konz.
	 [1]	grünl.gelb	grünl.gelb
II.		gelb	gelb
IIc.	 [1]	orangegelb	orangegelb
	 [2]	orangegelb	orange
	 [3]	rotorange	rotorange

	Anisaldehydreihe	Eisessig + H_2SO_4-Konz.	H_2SO_4-Konz.
	 [1]	orangegelb	orangegelb
IV.		orange	orange
IVc.	 [1]	orangerot	orangerot
	 [3]	orangerot	orangerot
	 [2]	rot	rot

schwächste bei Phenoxyvertretern, die nur wenig über die der unsubstituierten Chalkone hinausgeht. Ersatz des Wasserstoffs der OH-Gruppe durch Phenyl- verursacht eine kräftig hypsochrome Wirkung. Dies ist auffällig, da der Ersatz eines H-Atoms

[1]) Die Farbbezeichnung des Stammchalkons wurde nach P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen" 1927, S. 68, vorgenommen. Hierzu sind die übrigen Farbbezeichnungen relativ.

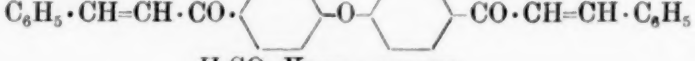
[2]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] **101**, 196 (1921).

[3]) Kostanecki, Ber. **32**, 1924 (1899); Vorländer, Ber. **58**, 118 (1925).

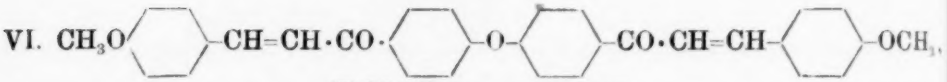
einer auxochromen Aminogruppe durch den Phenylrest stets von bathochromen Einflüssen begleitet ist. Allerdings kann man beide Vorgänge vielleicht deshalb nicht miteinander vergleichen, weil der Eintritt eines Aryls die Hydroxylgruppe ganz, die Aminogruppe jedoch nur zur Hälfte abschließt.

b) Doppelseitige Chalkone

Die Einführung eines zweiten Acylrestes in das Molekül des Diphenyläthers ermöglicht die Herstellung doppelter Chalkone; z. B.

V. 

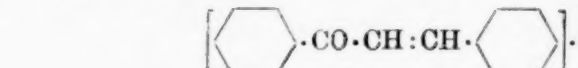
H_2SO_4-Konz.: orange

VI. 

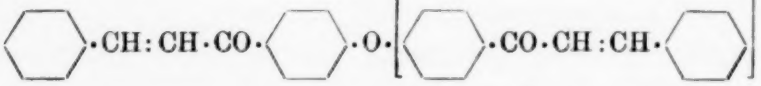
H_2SO_4-Konz.: orangerot

deren Halochromiefarbe ist nun gegenüber derjenigen der einseitigen Chalkone in bathochromem Sinne verschoben — bei den Benzaldehydderivaten von gelb (Nr. III) nach orange (Nr. V), bei den Anisaldehydderivaten von orange (Nr. IV) nach orangerot (Nr. VI); diese Verschiebung in bathochromem Sinne ist jedoch im Vergleich mit der Menge der neu hinzukommenden Chromophore bzw. bathochromen Gruppen nur gering, so daß Vergleiche lehrreich sind.

Greifen wir z. B. die unter Nr. IIIc und V angeführten Chalkone Benzal-p-methoxyacetophenon und Di-(benzalacetyl-

Nr. IIIc. 

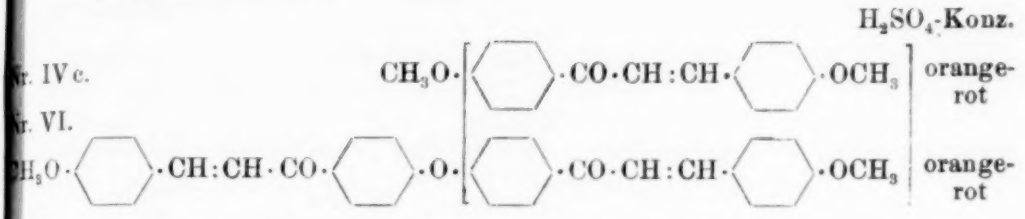
H_2SO_4-Konz. OCH_3 orange

Nr. V. 

orange

phenyl)-äther, deren Halochromiefarbe bei subjektiver Betrachtung nahezu gleich ist, heraus, so können wir, wie die Einzäunung zeigt, einen großen, beiden gemeinschaftlichen Komplex herausnehmen, so daß bei gleicher Halochromiefarbe die beiden herausragenden Gruppen OCH_3 und $C_6H_5.CH{=}CH{-}CO{-}$ den gleichen optischen Wert haben müßten. Allerdings stehen diese beiden Reste innerhalb des Moleküls nicht an gleich-

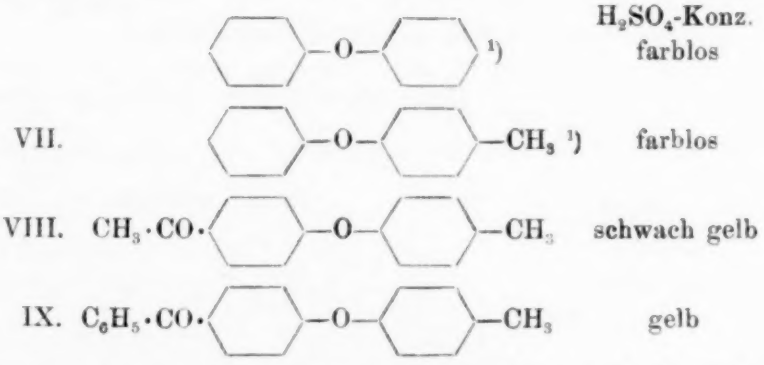
wertiger Stelle, so daß ein direkter Vergleich vielleicht Bedenken hat. Bei folgendem Vergleichspaar: Anisal-p-methoxyacetophenon und Di-(anisalacetylphenyl)-äther, deren Halochromiefarbe ebenfalls nahezu gleich ist, ist dieses Bedenken ausgeräumt.



Die eingeklammerten beiden gleichen Gruppen lassen bei Nr. IVc eine OCH_3-Gruppe, bei Nr. VI die lange Gruppe $CH_3O.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_4O$ mit gleichwertigen optischen Wirkungen begabt erscheinen. Derartige, vielleicht als Spielerei zu betrachtende Vergleiche zeigen doch, daß die Farbe einer Substanz die Resultante einer ganzen Reihe von Kräften und Gegenkräften darstellt und lehren, daß es nicht einmal bei analog gebauten Molekülen angängig ist, aus der Farbnuance eines Körpers weitgehende Schlüsse auf seine Zusammensetzung zu ziehen.

Derivate des Phenyl-tolyläthers

Diphenyläther selbst zeigt gegenüber konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Hierin wird auch durch die Einführung

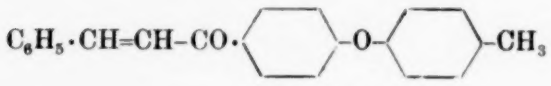


eines p-ständigen Methyls für das Auge nichts geändert. Ebensowenig ist ein Einfluß des Methyls bei dem Acetyl- und Benzoylderivat erkennbar, deren Halochromiefarbe etwa der-

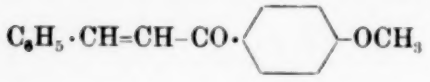
[1]) Ullmann u. Sponagel, a. a. O.

jenigen der nicht methylierten Grundkörper (I und II) entspricht. Erst bei den Chalkonen ändert sich das Bild und wird eindeutig.

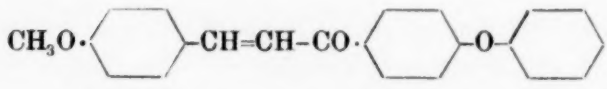
H_2SO_4-Konz. gelb

X. 

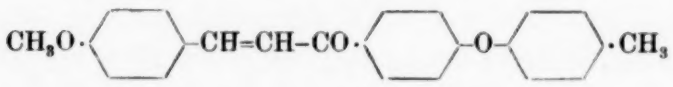
orangegelb



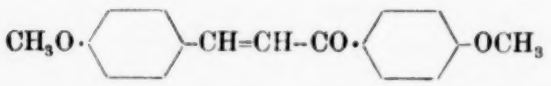
orangegelb



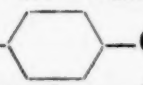
orange

XI. 

orangerot

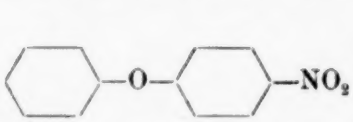
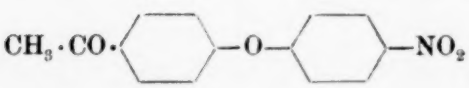
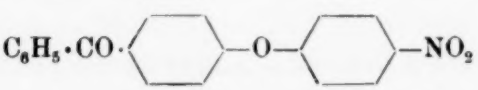


orangerot

Wie die Tabelle zeigt, erweist sich das Methyl als von deutlich bathochromem Einfluß, der so weit geht, daß er den Einfluß des Phenylkernes aufhebt und die Wirkung eines Methoxyls erreicht. $-OCH_3$ und  wären also für die Halochromiefarbe als gleichwertig zu betrachten.

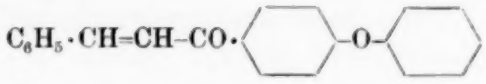
Derivate des p-Nitrodiphenyläthers

Über Eigen- und Halochromiefarbe orientiert folgende Tabelle:

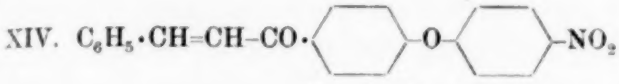
		Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.
		gelblich	gelb
XII.		farblos	grünst.gelb
XIII.		farblos	grünst.gelb

Interessant ist, daß die Einführung einer Nitrogruppe in p-Stellung des Diphenyläthers sowohl auf Eigenfarbe als auch auf die Halochromiefarbe von schwach bathochromem Einfluß

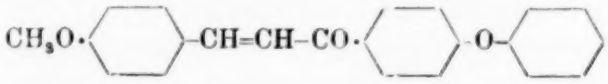
ist, daß bei dem Acetyl- und Benzoylderivat kein augenfälliger Einfluß der Nitrogruppe vorliegt, daß aber in den Chalkonen die Wirkung auf die Halochromiefarbe entschieden hypsochrom wird:



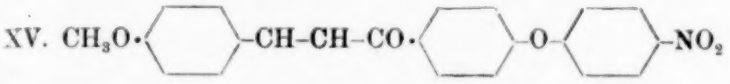
H_2SO_4-Konz.: gelb



XIV. grüngelb



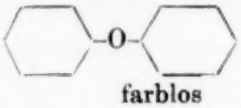
orange



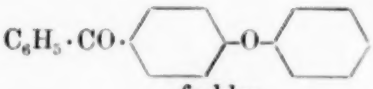
XV. gelborange

Derivate des p-Aminophenyläthers

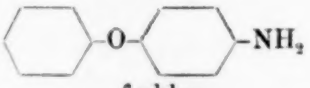
Der Eintritt einer p-ständigen Aminogruppe in das Molekül des Diphenyläthers bedingt bei farblosen Derivaten für das Auge keine Änderung.



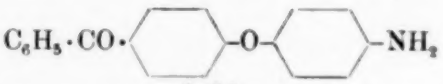
farblos



farblos

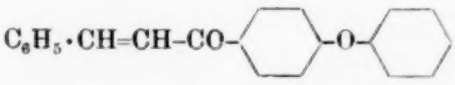
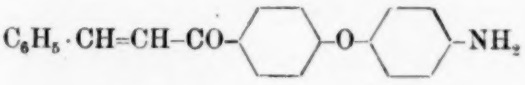
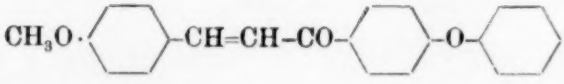
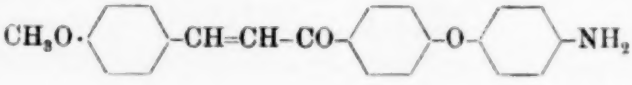


farblos

XVI. 

farblos

Bei den Chalkonen ist eine ganz leichte bathochrome Wirkung der Aminogruppe mit dem Auge festzustellen, die hauptsächlich in einer Intensivierung des Gelb besteht.

		Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.
		schwach grünlichgelb	gelb
XVII.		gelb	orange
		grünlich-gelb	orange
XVIII.		dunkel-gelb	orangerot

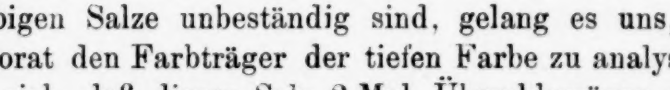
Bei der Halochromiefarbe, die im Falle der Anisalverbindung bis orangerot gesteigert ist, wird der Einfluß der Aminogruppe schon deutlicher.

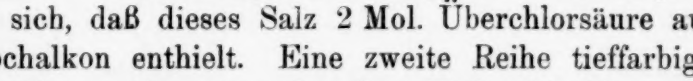
Die Halochromieerscheinungen der Aminochalkone haben an den Beispielen der Zinntetrachloriddoppelsalze und der Perchlorate genauer studiert werden können. Es war von vornherein auffällig, daß diese Aminoderivate in verdünnten Säuren nur schwach gelbliche, in konzentrierten jedoch tieffarbige — orange bis rote Lösungsfarben zeigten. Es gelang, die diesen Farben zugrunde liegenden Salze zu fassen.

4′-(4-Aminophenoxy)-chalkon, sowie 4-Methoxy-4′-(4-aminophenoxy)-chalkon liefern eine Reihe schwach gelber Salze, z. B. Hydrochlorid, Perchlorat, Pikrat, welches auch nur gelb ist, die auf 1 Mol. Amin 1 Mol. Säure enthalten. Diese schwachfarbigen Salze sind also einsäurige Salze. Während mit Pikrinsäure keinerlei Anzeichen eines tiefer farbigen Pikrats beobachtet wurden, zeigte die Verstärkung der Mineralsäurekonzentration intensiv bathochromen Effekt an. Obwohl die tieffarbigen Salze unbeständig sind, gelang es uns, bei dem Perchlorat den Farbträger der tiefen Farbe zu analysieren. Es zeigte sich, daß dieses Salz 2 Mol. Überchlorsäure auf 1 Mol. Aminochalkon enthielt. Eine zweite Reihe tieffarbiger Salze stellen die aus den schwach gelben Hydrochloriden erhältlichen Zinntetrachloriddoppelsalze vor, die relativ leicht zu fassen sind.

Folgende verschiedenfarbige Salzreihen wurden erhalten:

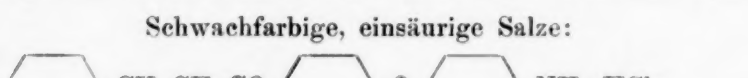
Schwachfarbige, einsäurige Salze:

a) 

b) 

gelblich

Tieffarbige, zweisäurige Salze:

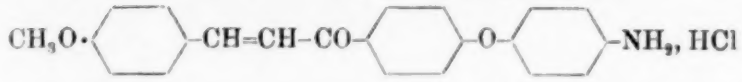
c) 

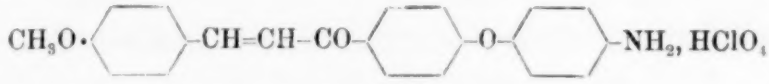
d)

orangerot

XVII.

Schwachfarbige, einsäurige Salze:

a) 

b) 

gelb

Tieffarbige, zweisäurige Salze:

c)

d)

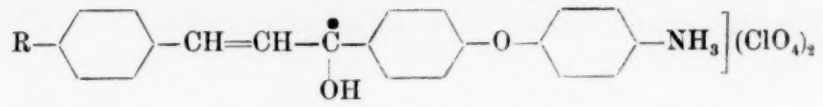
dunkelrot

XVIII.

Es zeigt sich somit, daß entgegen den Erfahrungen bei den meisten Farbsalzen, bei denen Erhöhung der Säurekonzentration hypsochrome Wirkung hat, hier ein zweites Molekül Säure stark bathochrome Wirkung ausübt. Was die Konstitutionsfrage dieser Säure betrifft, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß in den einsäurigen Salzen die Salzbildung an der Aminogruppe erfolgt. Es steht dies auch insofern in Einklang mit unseren Erfahrungen bezüglich der Farbbeeinflussung, als diese Salze zwar noch einen gelblichen Farbton aufweisen, der aber entschieden heller gelb ist, als derjenige der Aminochalkone selbst. Eine in p-Stellung der Phenoxygruppe eingeführte Aminogruppe erweist sich somit in bezug auf das ganze Molekül als ein die Farbe intensivierendes Auxochrom, welches durch Salzbildung in seiner Wirkung ausgelöscht wird.

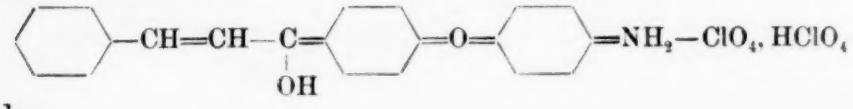
Auch die Stellung des zweiten Säuremoleküls in den roten Salzen kann nicht zweifelhaft sein. Sie ergibt sich aus der bekannten Tatsache, daß alle Chalkone, auch die auxochromfreien, mit erheblich bathochromer Wirkung Säure- oder Metallsalzmoleküle aufnehmen können, und daß als Haftstelle nach P. Pfeiffer[1]) nur die Carbonylgruppe in Frage kommen kann. Wir erhalten somit für das rote, zweisäurige Perchlorat folgende Formel:

[1]) P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen" 1927, S. 28 ff.

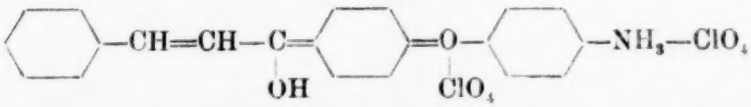


Rotes, zweisäuriges Perchlorat (R=H oder OCH_3)

Die tiefe Farbe dieses Salzes beruht in der Hauptsache auf dem durch einen Punkt bezeichneten heteropolaren, koordinativ ungesättigten C-Atom.[1]) Chinoide Formeln unter Mitwirkung und Valenzerhöhung des ätherartig gebundenen Sauerstoffs, z. B.

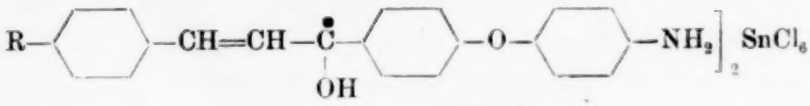


oder

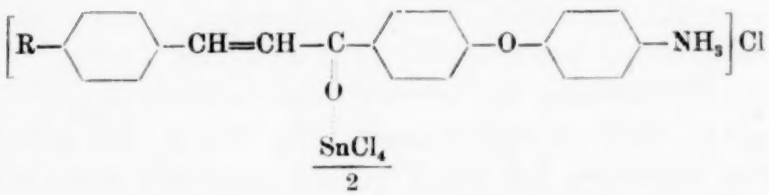


können zwar konstruiert werden, sind aber zu verwerfen, einmal, weil die Grundchalkone — Benzalacetophenon, Anisalacetophenon — auch farbige Perchlorate geben und dann besonders, weil dem Anion im Kation kein Platz angewiesen werden darf.

Für die tieffarbigen Zinntetrachloriddoppelsalze ergeben sich zwei Formulierungsmöglichkeiten:



oder XVIII e.

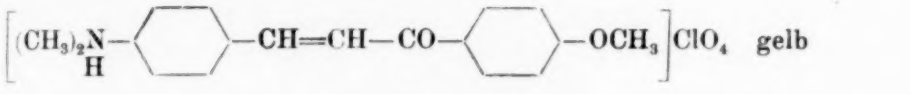


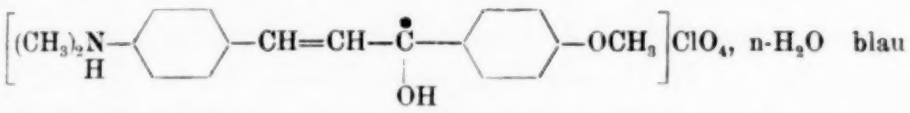
Die letztgenannte dieser Formeln würde den tieffarbigen Additionsprodukten von Zinntetrachlorid an auxochromfreie Chalkone entsprechen, während die erstgenannte, welcher wir den Vorzug geben, das Säurewasserstoffatom an die Carbonyl-

[1]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] **109**, 273 (1925).

gruppe verweist. Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln ist aber zunächst noch nicht möglich.

Unsere Auffassung von der Konstitution der tieffarbigen Salze schließt sich demnach durchaus an die von P. Pfeiffer und Mitarbeitern bei Dimethylaminochalkonen aufgefundenen Verhältnisse und Darlegungen an, bei welchen ebenfalls gelbe einsäurige und orange zweisäurige Salze existieren. Nicht ausgeschlossen erscheint es, daß die von P. Pfeiffer vorausgesagte Farbisomerie, die er an dem Beispiel des p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenons

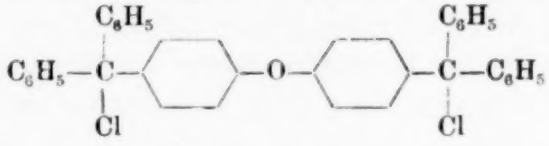




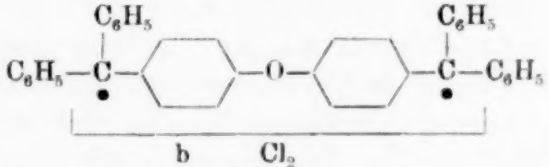
aufgefunden hat[1]), in den gelben salzsauren und roten Zinnsalzen entsprechend Formel XVII und XVIIIa und b einerseits und XVIIIe andererseits vorliegt, obwohl hier wie dort die Farbisomerie nicht vollständig ist, hier durch $SnCl_4$, dort durch Wasser gestört.

Diphenyläthergruppierung in Triarylmethanderivaten

Die Einführung einer p-ständigen Phenoxygruppe in Triphenylcarbinol kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wir haben durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Dibenzoylderivat des Diphenyläthers ein durch eine Sauerstoffbrücke verbundenes, doppeltes Triphenylchlormethan.



a

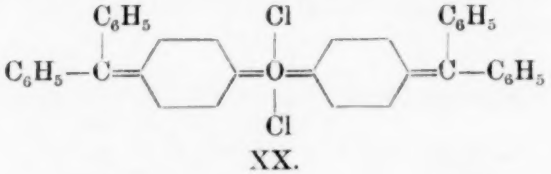


b Cl_2

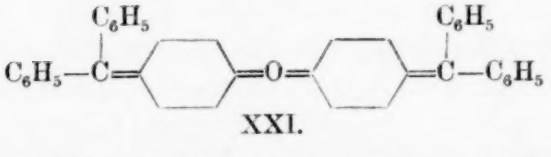
XIX.

[1]) P. Pfeiffer, Ann. Chem. **441**, 228 (1925).

Dieser Körper war in mehrfacher Hinsicht der Untersuchung wert. Zunächst konnte festgestellt werden, daß er, wenn ganz rein, vollkommen farblos ist, bei Berührung mit überschüssiger Mineralsäure jedoch orangerot wird. (Konzentrierte Schwefelsäure löst z. B. tiefrot.) Dieser Farbwechsel tritt nun auch ohne Säureüberschuß beim Erhitzen in Eisessig ein. Beim Erkalten wird jedoch diese tief orangerote heiße Lösung wieder nahezu farblos und läßt das farblose Chlormethan wieder auskrystallisieren. Da auf Zusatz von Natriumacetat die Farberscheinung in der Hitze ausbleibt, kann dieselbe nicht auf irgendeiner Mitwirkung des Lösungsmittels beruhen, sondern nur auf einem Funktionswechsel einer oder beider Chloratome. Es wurde früher[1]) gezeigt, daß es das richtigste ist, diesen Funktionswechsel als ionoide Dissoziation aufzufassen. Dementsprechend formulieren wir den Übergang der farblosen Form in die rote, entsprechend Formel XIX a und b. Allerdings ist auch hier die Konstruktion chinoider Formeln möglich, die bei gleichmäßiger Behandlung beider Chloratome sogar die Entdeckung sechswertigen Sauerstoffs



XX.



XXI.

bringt (Formel XX). Solcher Formulierung fehlt jedoch jede Wahrscheinlichkeit. Durchaus negativ verlief auch ein Versuch, den durch Wegnahme der beiden Halogene mit Metallen zu erwartenden Körper vielleicht als Chinon (Formel XXI) ansprechen zu können. Man erhält zwar beim Schütteln der farblosen Lösung des Chlorids mit Metallen eine tiefgelbe Lösung, die augenscheinlich das sehr empfindliche Radikal enthält, welches aber nicht gefaßt werden konnte. Von einem chinoiden Körper als Resultat der Halogenwegnahme wäre größere Be-

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 273 (1925).

ständigkeit zu erwarten gewesen. Es ist beabsichtigt, diese Verhältnisse noch an anderen derartigen Körpern und auch an Derivaten des Diphenylsulfids zu untersuchen.

Die Bereitung des dem Dichlormethanderivat entsprechenden Carbinols machte Schwierigkeiten, da dasselbe Wasser anlagert und nicht recht krystallisieren will. Wohl aber gelang es, seinen Dimethyläther in schönen Krystallen zu fassen. Desgleichen gelang die Reduktion zum entsprechenden Methan, so daß bezüglich der Natur der Verbindungen kein Zweifel bestehen blieb. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Versuchsergebnisse

Derivate des Diphenyläthers. p-Phenoxyacetophenon (I) (G.)

Die Acetylierung des nach der Methode nach Ullmann und Sponagel leicht zugänglichen Diphenyläthers führt nach H. Kipper zum p-Phenoxyacetophenon. Daß der Eingriff des Acetyls wirklich in p-Stellung erfolgt, ergibt sich aus dem weiter unten angeführten Konstitutionsbeweis für das Diacetylderivat des Diphenyläthers.

Benzal-p-phenoxy-acetophenon (III) (B., G.)

Die Kondensation äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und p-Phenoxyacetophenon geschieht am besten in absolut-alkoholischer Lösung mit frisch dargestellter Natriumäthylatlösung im Überschuß bei etwa 70—80°. Da das Chalkon in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist, befördert man seine Abscheidung durch starkes Abkühlen. Aus Ligroin umgelöst, erhält man fast farblose Krystalle, die bei 85—86° unter vorhergehendem Sintern schmelzen. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb mit grünstichig gelbem Ablauf. Nach einiger Zeit tritt schwache grüne Fluorescenz auf.

0,1843 g gaben 0,5666 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.
3,278 mg „ 10,07 mg CO_2 „ 1,6 mg H_2O. [1])

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:		Gefunden:	
C	84,0	83,9	83,8 %
H	5,3	5,4	5,46 „

[1]) Analysen der „Feinchemie“ Tübingen.

Statt alkalisch kann man auch mit Halogenwasserstoff in Eisessig oder Alkohol kondensieren, was leichter geht und auch befriedigende Ausbeute liefert.

Dibromderivat,

$C_6H_5 \cdot CHBr—CHBr—CO—C_6H_4O \cdot C_6H_5$ (p)

Man versetzt eine konzentrierte Lösung obigen Chalkons in Chloroform mit der berechneten Menge Brom und löst den nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand aus Ligroin um. Fast farblose Krystalle, die bei 137° schmelzen unter vorherigem Sintern und Dunkelwerden.

0,1511 g gaben 0,1239 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2Br_2$:		Gefunden:
Br	34,7	34,9 %

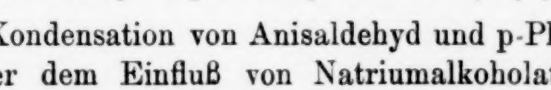
4-Methoxy-4′-phenoxychalkon (IV) (G.)

Durch Kondensation von Anisaldehyd und p-Phenoxyacetophenon unter dem Einfluß von Natriumalkoholat in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, bildet dieses Chalkon, aus Ligroin mehrmals umgelöst, schwach gelbliche Krystalle, die bei 97° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarbig mit orangegelbem Ablauf lösen. Die Lösung nimmt mit der Zeit schwach grüne Fluorescenz an.

0,1632 g gaben 0,4797 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	80,0	80,2 %
H	5,4	5,4 „

Di-(p-acetylphenyl)-äther,



Nach Kipper verhält sich der Phenyläther bei der Acetylierung wie Anisol, d. h. er nimmt, wie dieses, nur ein Acetyl auf. Es läßt sich jedoch bei Anwendung entsprechender Mengen Acetylchlorid und Aluminiumchlorid leicht ein zweites Acetyl einführen. Man verfährt folgendermaßen:

54 g Aluminiumchlorid (2 Mol) werden nach Überdecken mit trockenem Schwefelkohlenstoff mit 17 g (1 Mol) Diphenyläther vermischt und alsdann mit etwa 20 g Acetylchlorid

($2^1/_2$—3 Mol) versetzt. Anfangs mäßigt man die Reaktion, später befördert man sie durch Erwärmen. Das nach dem Abtreiben des unveränderten Äthers in der Kälte erstarrende Öl wird durch Vakuumdestillation von dem Monoacetylderivat, welches bei 13 mm bei 200° vollständig übergeht, getrennt. Der im Kolben verbleibende Rückstand geht bei 13 mm von 240° ab über. Man kann ihn jedoch leicht durch Auflösen in Benzol und Fällen der Masse mit Ligroin reinigen. Schließlich krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so farblose, glänzende Blättchen, die bei 100—101° schmelzen. Ihre Benzollösung darf keine grüne Fluorescenz zeigen, welche bei unreinem Produkt vorhanden ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt bräunlichgelbe Färbung auf. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 15 g (etwa 60%).

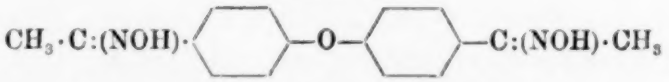
0,1711 g gaben 0,4753 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.
0,1629 g „ 0,4505 g CO_2 „ 0,0816 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$:		Gefunden:	
C	75,6	75,7	75,45 %
H	5,5	5,6	5,6 „

Synthese des 4,4'-Diacetyldiphenyläthers

Molekulare Mengen des trockenen Kaliumsalzes von p-Oxyacetophenon und p-Bromacetophenon werden mit etwas Ullmannkupfer innig gemengt, nach und nach bis auf 240° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Äther aufgenommen und der Ätherrückstand zunächst aus Methylalkohol, dann aus 50 proz. Alkohol umgelöst, wobei ölige Beimengungen beseitigt werden. Man erhält so, wenn auch in mäßiger Ausbeute, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 100°, die in Mischung mit dem nach Friedel-Crafts hergestellten Diacetyldiphenyläther keine Depression zeigen.

Dioxim,



Dieses wird aus voranstehendem Diacetylderivat in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin als farblose Nadeln aus Benzol erhalten, die bei 182—183° schmelzen und sich beim Aufbewahren zersetzen.

0,1502 g gaben 12,9 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
N	9,85	9,9 %

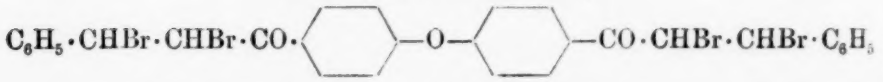
Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-äther (V) (G.)

Durch Natriummethylatkondensation in methylalkoholischer Lösung von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Diacetylphenyläther erhalten, bildet die Substanz, aus Benzol umkrystallisiert, schwach gelbe Krystalle vom Schmp. 170°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben lösen.

3,358 mg[1]) gaben 10,29 mg CO_2 und 1,57 mg H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	83,6	83,6 %
H	5,1	5,2 „

Tetrabromderivat,



Das Dichalkon wird in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom versetzt und der nach Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand aus Benzol-Ligroin umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 224° unter Zersetzung.

0,1907 g gaben 0,1917 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_3Br_4$:		Gefunden:
Br	42,6	42,8 %

Di-(p-Anisalacetyl-phenyl)-äther (VI) (G.)

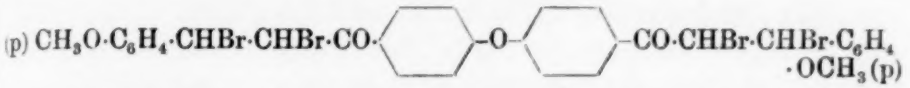
Die Kondensation von 2 Mol. Anisaldehyd mit 1 Mol. Diacetylphenyläther wurde mit Natriummethylat durchgeführt. Die nur schwach gelben Krystalle schmelzen bei 207—208° und geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangerote Lösung.

3,515 mg gaben 10,110 mg CO_2 und 1,66 mg H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_5$:		Gefunden:
C	78,4	78,5 %
H	5,3	5,28 „

[1]) „Feinchemie“ Tübingen.

Tetrabromderivat,



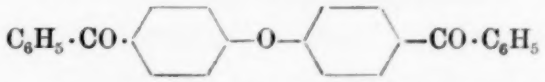
Die Addition von Brom an das Dimethoxychalkon wurde in Trichloräthylenlösung durchgeführt, wobei man ein von 198° an unter Zersetzung schmelzendes, farbloses Krystallprodukt erhält.

0,1166 g gaben 0,1093 g AgBr.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_5Br_4$:		Gefunden:
Br	39,5	39,8 %

Die Benzoylierung des Diphenyläthers (G.)

4,4'-Di-(benzoylphenyl)-äther,



Arbeitet man nach der Vorschrift von H. Kipper[1]), so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das Monobenzoylderivat.

Um den Dibenzoyläther zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: 50—60 g Aluminiumchlorid werden mit Schwefelkohlenstoff überschichtet, mit 15 g Diphenyläther und nach und nach mit 20 g Benzoylchlorid versetzt. Nach im ganzen achtstündiger Reaktionsdauer wurde in üblicher Weise aufgearbeitet, mit Benzol–Petroläther gereinigt und schließlich nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol ein bei 163—164° schmelzendes, farbloses Krystallprodukt erhalten, welches in Benzol leicht, in Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich ist und mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe Lösung gibt. Die Ausbeute beträgt über 90 % der Theorie.

0,2133 g gaben 0,6459 g CO_2 und 0,0953 g H_2O.
0,1698 g „ 0,5151 g CO_2 „ 0,0727 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:		Gefunden:	
C	82,5	82,6	82,7 %
H	4,8	5,0	4,8 „

[1]) A. a. O.

Synthese des 4,4'-Dibenzoyl-diphenyläthers

Das aus 5 g p-Oxybenzophenon und 1,5 g KOH hergestellte und trockene Kaliumsalz wurde mit 6 g p-Brombenzophenon und 0,2 g Ullmannkupfer allmählich bis auf 240° erhitzt (2 Stunden). Dann wurde zunächst mit Wasser, danach mit Alkohol ausgekocht, aus welchem das Produkt in bräunlichen Krystallen ausfiel. Durch einmaliges Umlösen aus Ligroin erhält man fast farblose Blättchen vom Schmp. 163°. Eine Mischprobe mit der durch Benzoylierung aus Diphenyläther hergestellten Substanz zeigte keine Depression. Ausbeute etwa 4 g.

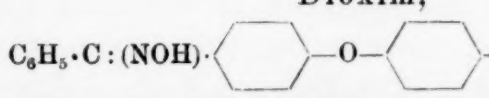
Die Reduktion dieses Diketons zum sekundären Alkohol macht größere Schwierigkeiten. Es wurden schließlich mit Natrium in Amylalkohol geringe Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Substanz erhalten, die bei 136° schmilzt, in konzentrierter Schwefelsäure sich mit roter Farbe löst und der Analyse[1]) nach das disekundäre Carbinol vorstellt.

3,126 mg gaben 9,341 mg CO_2 und 1,67 mg H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	81,6	81,5 %
H	5,7	6,0 „

Die geringe Ausbeute an dieser Substanz verhinderte ihre weitere Untersuchung.

Dioxim,



Mit überschüssigem Hydroxylamin durch Kochen in alkoholischer Lösung aus dem Dibenzoyläther erhalten, aus Benzol-Petroläther gereinigt, schmilzt das krystallinische Produkt bei 215—216° (u. Z.).

0,139 g gaben 8,5 ccm N bei 23° und 747 mm.[2])

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_3$:		Gefunden:
N	6,8	6,93 %

Carboniumsalze des Diphenyläthers

4,4'-Di-(chlordiphenylmethyl)-diphenyläther (XIXa) (G.)

Da Dibenzoylphenyläther in Äther sehr schwer löslich ist, dampft man letzteren nach Herstellung der Phenylmagnesium-

[1]) „Feinchemie" Tübingen.

[2]) Die Analysen verdanken wir Frl. cand. chem. Stallmann.

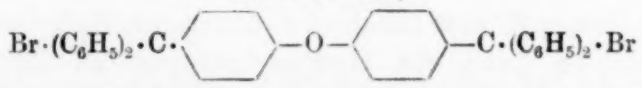
bromidverbindung, die im Überschuß zur Anwendung kommt, nahezu vollständig ab und läßt nun eine Lösung des Diketons in reinem Benzol zufließen. Unter zeitweiligem Erwärmen läßt man zwei Tage stehen und bewirkt alsdann die Zersetzung der Magnesiumdoppelverbindung durch konzentrierte wäßrige Ammonchloridlösung. Da das Carbinol aus der harzigen Masse nicht abgeschieden werden konnte, wurde diese in Äther aufgenommen und diese Lösung alsdann mit Chlorwasserstoff gesättigt. Aus der getrockneten Lösung fällt das Chlorid alsbald in farblosen Krystallen aus, die aus Benzol–Petroläther umgelöst schon gegen 120° Zersetzungserscheinungen aufweisen, die bei etwa 165° unter Schmelzen stürmisch werden (Aufschäumen). Ausbeute wechselnd bei 75 % der Theorie.

0,1984 g gaben 0,0994 g AgCl.
0,172 g „ 0,0863 g AgCl.

Berechnet für $C_{38}H_{28}OCl_2$:		Gefunden:	
Cl	12,4	12,4	12,4 %

In manchen Lösungsmitteln löst sich das Chlorid in der Kälte farblos, in der Hitze jedoch orangestichig-rot, so z. B. in Eisessig, aus dessen tieffarbiger heißer Lösung das farblose Chlorid wieder auskrystallisiert. Der Farbwechsel kann häufig wiederholt werden, tritt aber nicht mehr ein nach Zusatz von Wasser oder Natriumacetat.

Dibromid,



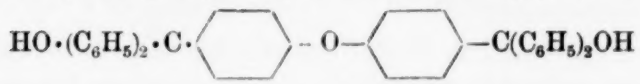
Aus der ätherischen Lösung des vorher beschriebenen Rohcarbinols mit trocknem Bromwasserstoff analog dem Chlorid leicht erhalten, bildet das Bromid farblose Krystalle, die aus Benzol–Petroläther bei 193° unter Zersetzung schmelzen, während Sintern und Tiefrotfärbung schon ab 182° zu beobachten ist. Im Gegensatz zum Chlorid sind die Krystalle lichtempfindlich und nehmen langsam rötliche Färbung an. Der Farbwechsel beim Erhitzen ist nicht so ausgeprägt, wie beim Chlorid.

0,2598 g gaben 0,1524 g AgBr.

Berechnet für $C_{38}H_{28}OBr_2$:		Gefunden:
Br	24,2	24,9 %

Dicarbinol

Di-(4-Oxydiphenylmethylphenyl)-äther,



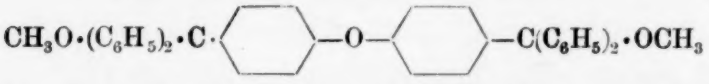
Versucht man aus den beschriebenen Halogenderivaten durch Ersatz von Halogen durch Hydroxyl das Dicarbinol herzustellen, so erhält man sowohl aus Alkohol als auch aus Aceton mit Wasser, oder auch mit wäßrigem Ammoniak halogenfreie Produkte, die in Ligroin löslich und daraus durch Abdunsten im Vakuum zurückerhältlich sind, jedoch eigenartige Schmelzerscheinungen aufweisen. Alle drei auf verschiedenem Wege hergestellten Substanzen beginnen nämlich bei 57—60° zu sintern, um zwischen 90 und 95° unter Aufschäumen zu schmelzen. Sie erweisen sich daher als identisch untereinander, lösen sich auch in Eisessig farblos auf, liefern aber mit konz. Schwefelsäure orangerote Färbung.

3,25 mg gaben 9,468 mg CO_2 und 1,809 mg H_2O.[1])

Berechnet für $C_{38}H_{30}O_3 + 2H_2O$:		Gefunden:
C	79,9	79,5 %
H	6,0	6,2 „

Um auch den Wassergehalt ermitteln zu können, wurden 0,1543 g bei 110° gewichtskonstant getrocknet und verloren hierbei 0,0142 g oder 9,2 %. Dies entspricht dem Wassergehalt von drei Molekülen, während die Kohlenwasserstoffbestimmung nur zwei Mol. Wasser anzeigt. Wahrscheinlich haben sich beim Trocknen auch die Hydroxylgruppen an der Wasserabspaltung beteiligt.

Dimethyläther des Carbinols,



Läßt man die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Carboniumhalogenide in Methylalkohol vor sich gehen, so erhält man ein aus genanntem Lösungsmittel in feinen, weißen Nadeln krystallisierendes Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 138 bis 139° liegt.

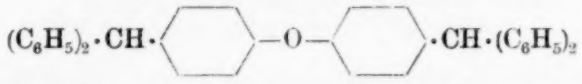
[1]) „Feinchemie“ Tübingen.

3,474 mg gaben 10,85 mg CO_2 und 1,95 mg H_2O.[1])

Berechnet für $C_{40}H_{34}O_3$:		Gefunden:
C	85,4	85,2 %
H	6,1	6,3 „

Da die Analysenwerte für wasserfreies Carbinol und Dimethyläther nahe zusammen liegen, so daß die Analyse allein nicht entscheidet, haben wir diesen Körper durch wiederholtes Auflösen in Aceton und Fällen mit Wasser in das oben beschriebene Carbinolhydrat zu verwandeln versucht, was in keinem Falle gelang.

Di-(4-diphenylmethylphenyl)äther,



Zur Reduktion des Carboniumdichlorids löst man dasselbe in heißem Eisessig und trägt in die dunkelrote Lösung solange kleine Mengen Zinkstaub ein, bis auch in der Hitze Farblosigkeit eingetreten ist. Alsdann fällt man mit Wasser und löst aus Benzol–Ligroin um. Die farblosen Krystalle enthalten Benzol, welches sie bei 85—90° unter Schmelzerscheinung abgeben, danach wird die Substanz wieder fest und schmilzt nun bei 167—168° unter Bräunung.

0,1519 g verloren bei 110° 0,0335 g.

3,373 mg gaben 11,24 mg CO_2 und 1,79 mg H_2O.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O, 2C_6H_6$:		Gefunden:
C	91,1	90,9 %
H	6,4	5,9 „
$2C_6H_6$	23,7	22,1 „

0,1184 g nach Entfernung des Benzols verbleibende Substanz gaben 0,3948 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O$:		Gefunden:
C	90,8	91,0 %
H	6,0	6,3 „

p-Phenoxytriphenylmethan (H.),

Läßt man auf eine ätherische Lösung von p-Phenoxybenzophenon Phenylmagnesiumbromid einwirken, so läßt sich nach

[1]) „Feinchemie“ Tübingen.

Aufarbeitung durch die intensive Rotorangefärbung, welche mit konz. Schwefelsäure entsteht, feststellen, daß p-Phenoxytriphenylcarbinol entstanden ist. Es gelang jedoch weder das Carbinol noch durch Chlorwasserstoff das Chlorid in krystallinische Form zu bringen. Deshalb wurde die harzige, das Carbinol enthaltende Masse in Eisessig mit Zinkstaub so lange gekocht, bis mit Schwefelsäure keine Halochromiefarbe mehr auftrat. Die heiß vom Zink abfiltrierte Lösung ließ beim Erkalten das Methanderivat fallen, welches nach Umlösen aus Benzol–Eisessig farblose, bei 138—140° schmelzende Krystalle bildete, die mit konz. Schwefelsäure keine Färbung zeigten.

0,1146 g gaben 0,3734 g CO_2 und 0,062 g H_2O.
0,1090 g „ 0,3562 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O$:		Gefunden:	
C	89,25	88,9	89,15 %
H	5,9	6,05	6,2 „

Phenyl-p-tolyläther (VII)

Dieser Äther wurde ebenfalls nach der Methode von Ullmann und Sponagel[1]) in einer Ausbeute bis zu 65% der Theorie als farbloses, bei 138—140° (11 mm) siedendes Öl erhalten, welches sich in konz. Schwefelsäure farblos auflöst.

4-(4-Methylphenoxy)-benzophenon (IX) (B.)

Die Darstellung dieses Benzoylderivats geschah in üblicher Weise mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid und bot keine Schwierigkeit. Das aus Ligroin umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 68° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Ausbeute etwa 60%.

0,1395 g gaben 0,4269 g CO_2 und 0,0667 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	83,3	83,5 %
H	5,5	5,4 „

Oxim. Aus vorstehendem Keton mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung bereitet, bildet dieses Oxim farblose, wenig lange haltbare Krystalle vom Schmp. 138°. Nach Isomeren wurde auch hier nicht gesucht.

---

[1]) A. a. O.

0,1741 g gaben 7,2 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	4,6	4,8 %

4-(4-Methylphenoxy)-acetophenon (VIII) (B.)

Auch die Acetylierung des Methyläthers zeigte sich als leichtgehend, wobei die Ausbeute an reinem Acetylderivat durchschnittlich ebenfalls 60% betrug. Der Körper kann aus Ligroin in farblosen, bei 53—54° schmelzenden Krystallen erhalten werden, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe lösen.

0,1512 g gaben 0,4422 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	79,6	79,8 %
H	6,2	6,1 „

Oxim. Obiges Acetophenonderivat liefert ein aus Alkohol farblos krystallisierendes, bei 130—131° schmelzendes Oxim.

0,1628 g gaben 8,5 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,8	6,0 %

4'-(Methylphenoxy)-chalkon (X) (B.)

Die Kondensation des Acetophenonderivats mit Benzaldehyd geschah in alkoholischer Lösung mittels frisch bereiteter Natriummethylatlösung in der Wärme. Kurze Zeit nach dem Zusammengeben der Lösungen fällt das Chalkon aus. Es wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert und bildet fast farblose Krystalle, die bei 84° schmelzen. Ausbeute etwa 80%. Konzentrierte Schwefelsäure löst orange mit orangegelbem Ablauf, die Lösung nimmt nach einiger Zeit schwach grüne Fluorescenz an.

0,1348 g gaben 0,4149 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	84,1	83,97 %
H	5,7	5,9 „

4-Methoxy-4'-(4-methylphenoxy)-chalkon (XI) (B.)

Die Darstellung dieses Chalkons aus Anisaldehyd geschah, wie die Benzaldehydverbindung, durch Kondensation mit Natriummethylat und verlief glatt. Das Chalkon bildet schwach gelbe Krystallnädelchen vom Schmp. 109—110°. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangerot mit orangenem Ablauf.

0,1245 g gaben 0,3667 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	80,2	80,35 %
H	5,8	5,6 „

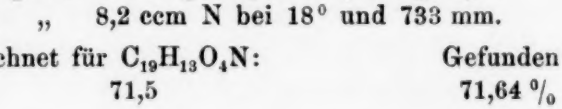
4-(4-Nitrophenoxy)-benzophenon (XIII) (B.)

Ein Gemisch von 21,5 g des nach der Methode von Häussermann und Teichmann[1]) hergestellten p-Nitrophenyläthers und 27 g Aluminiumchlorid, welches mit trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet ist, versetzt man bei etwa 45° langsam mit Benzoylchlorid. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs steigert man die Temperatur auf 80° und zersetzt nach dem Aufhören der HCl-Entwicklung die Masse mit angesäuertem Wasser. Das Keton wird aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 126°. Die Ausbeute beträgt 25 g. Konzentrierte Schwefelsäure liefert grünstichig gelbe Lösung.

0,1315 g gaben 0,3453 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,2073 g „ 8,2 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	71,5	71,64 %
H	4,1	4,0 „
N	4,4	4,5 „

Oxim,



In Pyridinlösung mit salzsaurem Hydroxylamin aus obigem Nitrophenoxybenzophenon hergestellt, aus Benzol—Ligroin umkrystallisiert, bildet dieses Oxim weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 162°.

---

[1]) Ber. **29**, 1447 (1896). Mit der Temperatur geht man zweckmäßig nicht über 140°.

0,1426 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	8,4	8,5 %

Phenylhydrazon. Aus Nitrophenoxybenzophenon und Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Gelbe Nadeln (aus Benzol-Ligroin) vom Schmp. 167°.

0,1304 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 766 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}O_3N_3$:		Gefunden:
N	10,25	10,4 %

4-(4-Nitrophenoxy)-acetophenon (XII) (B.)

Die Darstellung dieser Verbindung nach Friedel-Crafts begegnet Schwierigkeiten, da sehr leicht Verharzung eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, nicht mehr als 10 g p-Nitrophenyläther in Reaktion zu nehmen. Hierauf kommen 17 g Aluminiumchlorid, 6 g Acetylchlorid oder 6,5 g Acetanhydrid.

Bei Anwendung von Anhydrid läßt man dieses zur mit Schwefelkohlenstoff angefeuchteten Mischung von Äther und Aluminiumchlorid ganz langsam zutropfen. Nach 16 Stunden erwärmt man noch eine Stunde auf etwa 50°. Nach Zersetzen mit Wasser erhält man ein öliges Produkt, welches man in Benzol aufnimmt und nun mit Petroläther fraktioniert, zuerst das Harz und dann gelblichweiße, nach nochmaligem Umlösen farblose Nadeln, die bei 82—83° schmelzen. Ausbeute 7—8 g. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grünstichig gelber Farbe.

Bei Verwendung von Acetylchlorid empfiehlt es sich, zur Mischung der übrigen Reaktionsmittel als letztes Aluminiumchlorid zuzugeben. Falls größere Verharzung vermieden wird, entspricht die Ausbeute dem voranstehenden Verfahren.

0,1106 g gaben 0,2638 g CO_2 und 0,0451 g H_2O.
0,1229 g „ 6,0 ccm N bei 32° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4N$:		Gefunden:
C	65,4	65,07 %
H	4,3	4,5 „
N	5,4	5,4 „

4'-(4-Nitrophenoxy)-chalkon (XIV) (B.)

Aus einer alkoholischen Lösung des acetylierten Nitroäthers mit Benzaldehyd und Natriummethylat mit quantitativer Ausbeute. Aus Benzol feine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 165—166°.

0,1285 g gaben 0,3442 g CO_2 und 0,046 g H_2O.
0,1193 g „ 4,3 ccm N bei 26° und 752 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	73,1	73,07 %
H	4,3	4,01 „
N	4,0	4,07 „

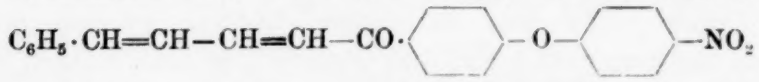
4-Methoxy-4'-(4-nitrophenoxy)-chalkon (XV) (B.)

Die Kondensation mit Anisaldehyd geschieht, wie vorangestehend angegeben. Aus Benzol erhält man gelbe Blättchen vom Schmp. 135°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange.

0,1254 g gaben 4,4 ccm N bei 31° und 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_5N$:		Gefunden:
N	3,7	3,9 %

Cinnamal-4'-(4-nitrophenoxy)-acetophenon,



Analog dem vorigen mit Zimtaldehyd. Citronengelbe Blättchen vom Schmp. 138°. In konzentrierter Schwefelsäure rotorange.

0,1311 g gaben 4,6 ccm N bei 28° und 756 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_4N$:		Gefunden:
N	3,78	3,96 %

Derivate des p-Aminophenyläthers

4-(4-Aminophenoxy)-benzophenon (XVI) (B.)

Zu einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 21,5 g Zinnchlorür gibt man 10 g 4-(4-Nitrophenoxy)-benzophenon. Unter Erwärmung tritt Lösung ein, es scheidet sich jedoch nach dem Erkalten das Zinnsalz nur unvollkommen aus. Deshalb versetzt man die klare Lösung mit der Hälfte ihres

Volumens an Alkohol, erwärmt sie unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure auf etwa 70° und leitet nun Schwefelwasserstoff ein. Die von braunem Zinnsulfid heiß filtrierte Lösung wird nochmals mit H_2S behandelt. Nach Verjagen überschüssigen Schwefelwasserstoffs krystallisiert das salzsaure Salz in speckigen, fast farblosen Blättchen aus, die in alkoholischer Suspension mit Ammoniak auf die Base verarbeitet werden. Da die Base Benzol addiert, eignet sich zum Reinigen am besten 50 prozent. Alkohol, aus welchem gelbliche Krystalle vom Schmp. 85° erhalten werden, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grünstichig gelber Farbe lösen.

0,1545 g gaben 0,4486 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
0,1438 g „ 6,1 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
C	78,9	79,2 %
H	5,2	5,3 „
N	4,8	4,9 „

Hydrochlorid. Das oben erwähnte salzsaure Salz, welches man auch aus ölig anfallender Base bereiten kann, bildet fast farblose Blättchen vom Schmp. 215—217° u. Z.

0,2648 g verbrauchten 7,6 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

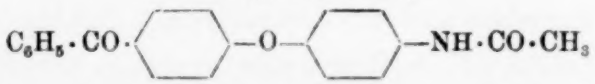
Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	10,8	10,2 %

Pikrat. Aus Benzollösung mit Pikrinsäure, gelbe Nadeln vom Schmp. 138°.

0,1322 g gaben 12,2 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{18}O_9N_4$:		Gefunden:
N	10,8	10,8 %

Acetylderivat,



Zur Herstellung dieser Verbindung genügt leichtes Erwärmen des Amins in Essigsäureanhydrid. Aus Eisessig umgelöst erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 156°.

0,1662 g gaben 0,4646 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	76,1	76,26 %
H	5,1	5,46 „

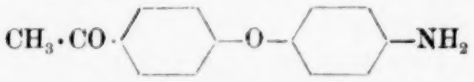
Benzoylderivat

Die Darstellung geschieht mit Benzoylchlorid und verläuft ebenfalls sehr leicht. Aus Eisessig farblose Krystalle vom Schmp. 172°.

0,1448 g gaben 0,4218 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	79,4	79,47 %
H	4,8	5,05 „

4-(4-Aminophenoxy)-acetophenon,



Die Reduktion des 4-(4-Nitrophenoxy)-acetophenons mit Zinnchlorür in Eisessig verläuft mit wenig befriedigender Ausbeute, da das salzsaure Salz leicht löslich ist. Man muß daher die vom Zinn befreite Lösung nach Abblasen des Eisessigs und Zugabe von wenig Soda zur Trockne eindampfen. Alsdann kann man das Amin mit Benzol–Petroläther in gelblichen Krystallen vom Schmp. 123° gewinnen.

3,002 mg gaben 0,172 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	6,2	6,5 %

Kondensiert man dieses Amin mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung, so erhält man nicht das unten beschriebene Chalkon, sondern einen bei 144—145° schmelzenden Körper, bei dem vermutlich auch die Aminogruppe in Reaktion getreten ist. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

4-Methoxy-4′-(4-aminophenoxy)-chalkon (XVIII) (B.)

Zinntetrachloriddoppelsalz (XVIII c)

3 g 4-Methoxy-4′-(4-nitrophenoxy)-chalkon werden in 20 ccm Eisessiglösung zu einer Lösung von 6—7 g Zinnchlorür in 30 ccm Eisessig, die durch Einleiten von Chlorwasserstoff bewirkt wurde, gegeben. Danach erhitzt man noch $1^1/_2$ Stunden unter Einleiten von HCl auf dem Wasserbad, wobei sich die Flüssigkeit tiefrot färbt und ein sandiger, roter Körper sich abzuscheiden beginnt. Absaugen, Äther auswaschen und im Vakuum trocknen. Das Salz ist in den meisten Lösungsmitteln

unlöslich und kann nicht umkrystallisiert werden. Sein Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt liegt bei 246°. Wasser, sowie auch Alkohol zersetzen die Substanz sehr rasch, während sie sonst gut haltbar ist und beim Liegen höchstens etwas verblaßt. Ausbeute 4,6 g.

0,1724 g gaben 0,024 g SnO_2.

Berechnet für $C_{44}H_{40}O_6N_2Cl_6Sn$:		Gefunden:
Sn	11,6	11,0 %

Die Base (XVIII)

Das oben beschriebene Zinnsalz wird mit Wasser und Ammoniak digeriert, wobei es sich zersetzt. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol–Ligroin erhält man gelbe Kryställchen, die bei 148° schmelzen. Konz. Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amin mit orangeroter Farbe, mit Wasser verblaßt die Farbe und die Lösung wird fast farblos.

4,84 mg gaben 13,54 mg CO_2 und 2,46 mg H_2O.
4,034 mg „ 0,149 ccm N bei 19,5° und 729 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	76,6	76,3 %
H	5,5	5,7 „
N	4,0	4,1 „

Hydrochlorid (XVIII a)

Die warme alkoholische Aminlösung wird mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt. Es gelangen alsbald schwachgelbe, glänzende Blättchen zur Abscheidung, die bei 198—200° unter Zersetzung schmelzen.

0,1315 g verbrauchten 3,5 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3NCl$:		Gefunden:
Cl	9,3	9,4 %

Mit konzentrierter Salzsäure wird das Salz orangerot.

Pikrat. Aus der Benzollösung des Amins mit Pikrinsäure. Gelbe Krystalle vom Schmp. 207°.

0,1061 g gaben 8,8 ccm N bei 20° und 764 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_{10}N_4$:		Gefunden:
N	9,75	9,7 %

Ein rotes Pikrat zu erhalten, gelang nicht.

Gelbes (einsäuriges) Perchlorat (XVIIIb)

Läßt man zu einer alkoholischen Suspension des Amins 70 prozent. Überchlorsäure zutropfen, so löst sich die Base alsbald mit orangeroter Farbe auf. Gibt man nun zu dieser Lösung Wasser bis zum Verschwinden der Rotfärbung und leichter Trübung und verdunstet alsdann den Alkohol im Vakuum, so scheiden sich alsbald gelbe Krystalle ab. Eine primär manchmal auftretende ölige Ausscheidung erstarrt bald krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 218—220°. Bei Berührung mit Säuredämpfen werden die Krystalle rot.

0,211 g verbrauchten 4,6 ccm n/10-NaOH-Lösung.
0,139 g „ 3,1 ccm n/10-NaOH-Lösung.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_7NCl$:		Gefunden:	
Cl	7,9	7,8	7,9 %

Rotes (zweisäuriges) Perchlorat (XVIIId)

Die benzolische Lösung des Amins schüttelt man mit überschüssiger 70 prozent. Überchlorsäure, wobei sich ein dunkelroter mikrokrystalliner Körper abscheidet. Man trocknet ihn auf Ton im Vakuum, da er gegen Feuchtigkeit, sowie Äther, Alkohol usw. sehr empfindlich ist. Beim Erhitzen zersetzt er sich langsam ohne scharfen Schmelzpunkt.

0,1881 g verbrauchten 7,3 ccm n/10-NaOH.
0,1842 g „ 7,1 ccm n/10-NaNH.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_{11}NCl_2$:		Gefunden:	
Cl	13,0	13,7	13,8 %

4′-(4-Aminophenoxy)-chalkon (XVII) (B.)

Zinntetrachloriddoppelsalz (XVII c)

Die Reduktion des 4′-(4-Nitrophenoxy)-chalkons erfolgt in derselben Weise wie bei der Methoxyverbindung beschrieben. Man arbeitet mit möglichst wenig Eisessig als Lösungsmittel. Das feinkrystalline orangefarbige Zinnsalz schmilzt unter Zersetzung bei 239—240°. Da es schwer löslich ist, wird es nur mit Äther gewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0,1098 g gaben 0,0175 g SnO_2.
0,157 g verbrauchten 10,0 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{42}H_{36}O_4N_2Cl_6Sn$:		Gefunden:
Sn	12,3	12,5 %
Cl	22,1	22,6 „

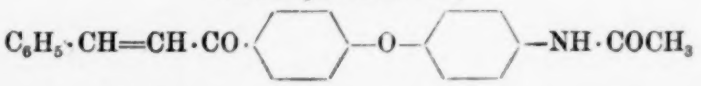
Die Base (XVII)

Die Zersetzung oben beschriebenen Zinnsalzes geschieht, da die Base leicht verharzt, am besten mit ganz verdünnter Natronlauge. Umgelöst aus Benzol–Petroläther schmilzt das Amin bei 104°. In konzentrierten Säuren löst es sich orange, mit Wasser blaßt die Farbe stark ab.

4,77 mg gaben 13,97 mg CO_2 und 2,31 mg H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
C	80,0	79,9 %
H	5,4	5,2 „

Acetylderivat,



Man erwärmt die Base in Acetanhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbade, versetzt mit Wasser und krystallisiert aus Benzol–Ligroin um. Schmp. 171°.

4,865 mg gaben 13,8 mg CO_2 und 2,31 mg H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	77,27	77,39 %
H	5,3	5,31 „

Gelbes (einsäuriges) Perchlorat (XVII b)

Zur alkoholischen Lösung des Amins gibt man die berechnete Menge Überchlorsäure, versetzt mit Wasser und läßt den Alkohol im Vakuum abdunsten. Die sich abscheidenden gelblichen Krystallnadeln schmelzen bei 223°.

2,86 mg gaben 0,254 mg Cl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_6NCl$:		Gefunden:
Cl	8,5	8,88 %

Rotes (zweisäuriges) Perchlorat (XVII d)

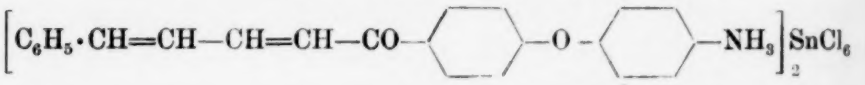
Die Benzollösung der Base wird mit 70 % Überchlorsäure im Überschuß behandelt, wobei sich ein orangeroter

mikrokrystalliner Niederschlag bildet, der ziemlich unbeständig ist und keinen scharfen Schmelzpunkt hat.

0,1611 g verbrauchten 6,4 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_{10}NCl_2$:		Gefunden:
Cl	13,8	14,1 %

Zinntetrachloriddoppelsalz des 4-Cinnamyliden-4′-(4-aminophenoxy)-acetophenons,



Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Nitrokörper durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig als dunkelrote Krystallkörner vom Schmp. 263° unter Zersetzung erhalten.

0,1813 g gaben 0,0272 g SnO_2.
0,1635 g verbrauchten 9,8 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{46}H_{40}O_4N_2Cl_6Sn$:		Gefunden:
Sn	11,6	11,8 %
Cl	20,9	21,3 „

Berichtigungen zu Band 116

Auf S. 120 in Gleichung (2) anstatt 0,202 lies 0,0250.
„ S. 121 in Tabelle 4 letzte Zeile anstatt $k \cdot 10^3$ lies $h \cdot 10^3$.
„ S. 121 in Zeile 5 ist „also“ zu streichen.

rfer

ndig

-

Cl_6

rper

lrote

en.

.